

Федеральное Государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

На правах рукописи

Дауд Ахмед Дауд Али

**Исследование процессов рафинирования
металла с использованием редкоземельных
элементов с целью повышения качества стали**

05.16.02 – Metallurgy of black, colored and rare metals

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., проф. Сёмин А.Е.

Москва – 2018

Содержание	
Введение	5
1. Аналитический обзор литературы	13
1.1 Использование редкоземельных металлов для микролегирования жидкой стали	13
1.2 Поведение редкоземельных металлов в металлических расплавах	22
1.2.1 Взаимодействие редкоземельных металлов с основными элементами, содержащимися в стали	23
1.2.2 Термодинамические условия образования включений редкоземельных металлов в стали	28
1.2.3 Образование сульфидов редкоземельных элементов	29
1.2.4 Условия образования комплексных неметаллических включений редкоземельных элементов	31
1.2.5 Взаимодействие РЗМ с окислами металлов	33
1.3 Использование эффективных комплексных модификаторов, содержащих кальций и редкоземельные металлы	35
1.4 Десульфурация высоколегированных расплавов	40
1.4.1 Десульфурация стали при использовании РЗМ	41
1.5 Дефосфорация высоколегированных расплавов	43
Задачи работы	47
2. Термодинамический анализ процессов рафинирования хромистых сталей с использованием РЗМ	48
2.1 Термодинамическая оценка взаимодействия РЗМ с примесями металла	48
2.2 Десульфурация хромистой стали РЗМ	51
2.2.1 Термодинамические особенности десульфурации расплава при обработке металла РЗМ	51

2.2.2	Термодинамический анализ процесса десульфурации расплава шлаками, содержащими оксиды РЗМ	57
2.3	Дефосфорация хромистой стали РЗМ	69
2.3.1	Термодинамический анализ дефосфорации стали РЗМ	69
2.3.2	Термодинамический анализ влияния состава шлака, содержащего оксида РЗМ, на дефосфорации стали	72
3.	Экспериментальное исследование процесса десульфурации при использовании РЗМ	77
3.1	Исследование процесса десульфурации хромистой стали РЗМ	78
3.2	Исследование процесса десульфурации хромистой стали оксидами РЗМ	92
4.	Экспериментальное исследование процесса дефосфорации стали при использовании РЗМ	100
4.1	Исследование дефосфорации хромистой стали РЗМ	101
4.2	Исследование дефосфорации хромистой стали оксидами РЗМ	106
5.	Оценка затрат на рафинирование хромистой стали РЗМ и оксидами РЗМ	117
5.1	Оценка рафинирования хромистой стали РЗМ	117
5.2	Оценка рафинирования хромистой стали оксидами РЗМ	118
	Выводы	121
	Список литературы	124
	Приложение А: Расчет стандартной Гиббса образования соединений для 1% бесконечно разбавленного раствора при температуре сталеплавильных процессов (1800 – 2000К)	132
	Приложение Б: Параметры взаимодействия элементов, используемые для термодинамических расчетов при $T = 1600^{\circ}\text{C}$	141
	Приложение В: Параметры экспериментов	142

Приложение Г: Химический состав исходных и образуемых хромистых сплавов для исследования	151
Приложение Д: Письмо об использовании результатов диссертации Организацией Ядерных Материалов	165
Приложение Е: Письма о чтении лекций в Египте о результатах диссертации	167

Введение

Актуальность работы

Рост требований к свойствам стали всегда опережает развитие технологических приемов, направленных на повышение её эксплуатационных свойств. Это стимулирует необходимость дальнейших изысканий эффективных способов рафинирования металла.

В последние годы наблюдается тенденция увеличения спроса на высоколегированные стали с низким содержанием примесей, особенно серы и фосфора (0,01% и ниже). Вредное влияние серы и фосфора на свойства металла хорошо известно, поэтому всё большее внимание уделяется вопросу их удаления при выплавке стали. Существующие способы рафинирования низколегированных марок стали не всегда применимы к высоколегированным расплавам, содержащим легкоокисляемые элементы.

Десульфурация легированных расплавов в основном представлена следующими направлениями:

- десульфурация с помощью порошковых флюсов, на основе CaO .
- десульфурация с помощью флюсов, содержащих соединения Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , BaO , которые обладают большей сульфидной емкостью и являются более основными и эффективными, чем флюсы на основе CaO .
- десульфурация с помощью рафинирующих смесей на основе металлического кальция или его карбида.

Дефосфорации при выплавке высоколегированных марок стали в основном осуществляется за счет разбавления металлошихты специально подготовленными шихтовыми материалами. Однако исследования в этом

направлении достаточно активно ведутся по другим направлениям, а именно

- дефосфорация в слабоокислительных условиях с помощью флюсов, например, содержащих соединения Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , BaO , которые обладают большей фосфидной емкостью и являются более основными, чем флюсы на основе CaO .
- дефосфорация в восстановительных условиях с помощью флюсов на основе металлического кальция или его карбида, с использованием оксида кальция, но в сочетании с присадкой сильных раскислителей в большом количестве.
- дефосфорация, при которой удаление фосфора происходит в виде газообразных соединений.

Положительные результаты исследования вышеперечисленными процессами дефосфорации высоколегированных расплавов подтверждены в основном лабораторными экспериментами с незначительной долей опытов в полупромышленных условиях.

Необходимо отметить, что предлагаемые способы удаления фосфора, имеют преимущества и недостатки, и не обеспечивают в полной мере основных требований, предъявляемых к процессу дефосфорации высоколегированных расплавов в современных условиях, таких как простота процесса, возможность относительно простого включения в технологическую схему, высокая степень дефосфорации, приемлемая стоимость применяемых материалов.

Таким образом, дефосфорация высоколегированных расплавов до сих пор остаётся не решённой задачей. При этом постоянное накопление фосфора в легированном ломе и широкое вовлечение в производство

ранее не используемых отходов металлургического и машиностроительного комплексов стимулируют поиск альтернативных и наиболее эффективных методов дефосфорации и десульфурации.

Использование редкоземельных металлов (РЗМ) для рафинирования высоколегированных расплавов позволило бы, во многом облегчить решение проблемы дефосфорации стали, содержащей элементы, обладающие высоким сродством к кислороду. Ряд исследователей высказывают такую возможность. Однако, многие высказывания базируются лишь на предположениях, которые требуют как теоретического так и экспериментального обоснования, а также уточнения механизмов этого процесса. А если учесть, что сера так же удаляется в основном в восстановительных условиях, как и фосфор, то положительные результаты по рафинированию расплавов за счет использования РЗМ либо их соединений могут позволить предложить способ одновременного удаления выше названных примесей (фосфора и серы). При этом весьма важно уточнение механизма процесса десульфурации, в котором редкоземельные металлы могут использоваться как чистые элементы, так и в виде оксидов при различной и весьма низкой окисленности системы. На основании вышеизложенного можно считать выполненную работу актуальной.

Теоретической основой

для данной работы послужили труды в области исследования сталеплавильных процессов. В частности, публикации таких авторов, как Григорян В.А., Дуб В.С., Рощин В.Е., Бигеев В.А., Уточкин Ю.И., Григорович К.В., Смирнов Н.А., Семин А.Е., Стомахин А.Я., Савицкий Е.М., Павлов А.В., Уткин Ю.В., Богдинов С. В., Маточкин В.А., Дюдкин

Д.А., Котельников Г.И., Павлюченков И.А., Кисиленко В.В., Казаков Ю.В., Nakamura S. и другие.

Цель работы

1- Теоретическое и экспериментальное изучение альтернативных методов удаления серы и фосфора из высоколегированной стали при использовании РЗМ.

2- Обоснование условий процесса, обеспечивающих максимально эффективную десульфурацию и дефосфорацию легированного металла при минимальных потерях легирующих элементов при использовании рафинирующих смесей, содержащих РЗМ и их оксиды.

3- Разработка технологических приемов, обеспечивающих одновременными десульфурацию и дефосфорацию высокохромистого расплава при использовании рафинирующих смесей на базе РЗМ.

Научная новизна

1- Показано, что при обработке высокохромистых расплавов шлаковыми смесями, содержащими РЗМ и оксиды РЗМ, можно обеспечить дефосфорацию металла в восстановительных условиях практически без потерь основного легирующего элемента. При этом степень дефосфорации может достигать 15-20 % при кратности рафинирующей смеси около 3%.

2- Предложена математическая модель, описывающая процесс дефосфорации высокохромистых расплавов в восстановленных условиях за счет обработки металла рафинирующими смесями, содержащими оксиды РЗМ, при этом фосфор удаляется в виде фосфида церия. Требуемая окисленность системы обеспечивается алюминием. Адекватность модели подтверждена экспериментальными данными.

3- Показано, что обработка высокохромистых расплавов рафинирующими смесями, содержащими РЗМ, обеспечивает одновременное рафинирование ванны от фосфора и серы; при этом степень десульфурации достигает 50 %, степень дефосфорации до 20 %. Время обработки ванны колеблется в пределах 3-5 мин, что снижает риск рефосфорации и ресульфурации и решает поставленную задачу рафинирования стали. При этом окисленность системы, выраженная в равновесным парциальным давлением кислорода (P_{O_2}) не должна превышать $10^{-16} - 10^{-18}$ атм. что на 4 - 5 порядков выше, чем это требуется для дефосфорации кальцием.

4- Теоретически и экспериментально доказано, что для обеспечения избирательного участия в дефосфорации легированного хромом расплава в состав рафинирующей смеси из оксидов РЗМ, необходимо ввести оксид кальция. Это позволяет обеспечить преимущественное участие оксида кальция в десульфурации металла, а оксидов РЗМ в дефосфорации. При этом доля оксидов РЗМ во флюсе, окисленность расплава перед введением рафинирующей смеси, время обработки металла входят в перечень параметров, определяющих эффективность процесса дефосфорации и десульфурации.

На защиту выносятся

1- Теоретический анализ процессов рафинирования металлического расплава с использованием РЗМ и их оксидов с целью повышения качества хромистой стали.

2- Термодинамические модели десульфурации и дефосфорации хромистой стали с использованием РЗМ и их оксидов.

3- Результаты лабораторных исследований процессов рафинирования стали от серы и фосфора с помощью РЗМ и их оксидов.

4- Рекомендации по совершенствованию технологии рафинирования хромистой стали.

Практическая значимость результатов работы:

1- Определены оптимальные термодинамические и технологические параметры процесса удаления фосфора и серы из металла с использованием РЗМ.

2- Определены химические составы шлаков, содержащих оксиды РЗМ для дефосфорации хромистых марок стали.

3- На диссертационную работу А. Д. Дауда получен отзыв от научно-исследовательского института Ядерных Материалов (Египет), в котором отмечается важность полученных результатов и указано, что они будут использованы научно-исследовательским институтом совместно с металлургическими предприятиями Египта для модерации технологических процессов производства стали.

Апробация

- Результаты работы доложены на кафедре горного дела и металлургии, университет Асюта. Египет, Асют, 10 Октября 2016г. тема доклада "Роль редкоземельных элементов в процессе рафинирования стали".

- Результаты работы доложены в Таббинском исследовательском металлургическом институте, Египет, Каир, 26 Октября 2016 г. тема «Лабораторные исследования по дефосфорации и десульфурации хромистого расплава с использованием РЗМ».

- А. Д. Дауд, Н. К. Турсунов, А. Е. Семин, Теоретический и экспериментальный анализ процесса дефосфорации хромистого расплава редкоземельными металлами и их оксидами. Международная научная конференция физико-химические основы металлургических процессов", ИМЕТ РАН, Москва, 14 - 15 ноября 2017.

- Определен отзыв от Организации Ядерных Материалов, в котором отмечены важность полученных в диссертации Дауда Ахмеда Дауда результатов и указано, что они будут использованы научно-исследователи институту совместно с металлическими предприятиями Египта.

Публикации

- в журналах, рекомендованных ВАК РФ

1- А. Д. Дауд, А. Е. Семин, Г. И. Котельников. Исследование процесса дефосфорации высокохромистого расплава при обработке металла оксидами РЗМ. «Черные металлы», октябрь 2015, с. 46-47.

2- А. Д. Дауд, А. Е. Семин, Г. И. Котельников, Л. Е. Щукина. Дефосфорация хромистых расплавов с использованием оксидов РЗМ. Известия высших учебных заведений «Черная металлургия», Том 60, №1, 2017, с. 54-59.

- другие публикации

1- Dawood A. D., Semin A. E., Kotelnikov G. I.. The effect of calcium fluoride on the desulfurization of chromium steels by rare earth. International Journal of Scientific & Engineering Research (IJSER), Volume 6, Issue 12, December-2015.

Достоверность результатов

Подтверждается убедительным массивом экспериментальных данных, позволяющим сделать обоснованные выводы, и применением современных методов химического анализа. Для определения содержания элементов в металле использовали Оптический эмиссионный спектрометр OBLF GS 1000-II, а Микрорентгеноспектральный анализ проводили на электронном сканирующем микроскопе (СЭМ) TESCAN Vega 3 LMN с энергодисперсионным детектором X-Max 80. Текст диссертации и автореферата проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

Структура и объём работы

Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 86 наименований. Диссертация изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 19 таблицы, 44 рисунков и четыре приложения.

1. Аналитический обзор литературы

1.1. Использование редкоземельных металлов для микролегирования и модифицирования жидкой стали

Обработка металла вне печи направлена на снижение в нём концентрации вредных примесей, таких как кислород, азот, водород, ряда цветных металлов, неметаллических включений, которые практически определяют эксплуатации основных свойств изделия (жаропрочность, усталостная выносливость, хладостойкость, коррозионная стойкость и т.д.). Вместе с тем, при использовании комплексов внепечной обработки, не всегда успешно решаются некоторые вопросы, связанные с качеством металла: с ликвидацией элементов, трещин на заготовках, слитках и прокате, снижением химической неоднородности металлопроката и изделий из него, а при производстве стали для труб - с обеспечением высокой коррозионной стойкости и др [1].

В связи с развитием ликвационных процессов в слитках и непрерывнолитых заготовках низкое (до 0,001...0,003%) содержание серы в ряде случаев не гарантирует достижение полной изотропности механических свойств стали. Наиболее эффективным методом повышения качества металла является модифицирование жидкого расплава, изменение на более благоприятную морфологию неметаллических включений. Подсчитано, что минимальная стоимость обработки (десульфурация и ввод редкоземельных металлов) достигается при содержании в металле 0,009...0,012% S, а нейтрализация отрицательного влияния серы осуществляется путём модифицирования стали, в первую очередь, РЗМ [2].

Характерной особенностью РЗМ является их высокое химическое сродство с вредными примесями такими, как кислород, сера, азот, цветные металлы. Влияние РЗМ проявляется как в снижении содержания этих примесей в стали, так и в переводе их из активных форм в пассивные, что способствует очищению границ зерен.

Редкоземельные элементы имеют высокие температуры кипения по сравнению с кальцием (церий - 3600 °С, лантан - 4315 °С, а кальций - 1485 °С). Кроме того, растворимость РЗМ в жидком железе (по сравнению с кальцием) неограниченна. Давление паров при сталеплавильных процессах у РЗМ на порядки ниже, чем у кальция. За счет этого РЗМ могут сохраняться в расплаве в эффективных концентрациях длительное время, взаимодействуя с вредными примесями не только в момент ввода, но и в интервале охлаждения, кристаллизации и фазовых превращений. В то же время низкая растворимость РЗМ в твердой стали требует поддержания их усвоения в расплаве под строгим контролем, так как, если количество РЗМ превышает необходимое для полной реакции с кислородом и серой, то остаточный РЗМ может выделяться по границам зерен в виде эвтектики с температурой плавления ниже температуры прокатки [3].

Все РЗМ образуют трехвалентные окислы типа R_2O_3 . Когда РЗМ вводятся в не полностью раскисленную сталь, могут образовываться оксисульфиды типа R_2O_3S , которые более стабильны, чем чистые сульфиды. При этом продукты реакции имеют высокую плотность и находятся в твердом состоянии при температурах внепечной обработки стали, что затрудняет их удаление в шлаковую фазу. Поэтому предпочтительней использовать сплавы РЗМ и кальция, обеспечивающие при взаимодействии с жидкой сталью образование жидких комплексных

оксидных или оксисульфидных включений с пониженной плотностью, способных к коагуляции и всплыванию в шлаковую фазу. Комплексное использование кальция и РЗМ обусловлено также тем, что при температурах внепечной обработки стали у чистого кальция высокая упругость паров и низкая растворимость, снижающая эффективность его использования, а РЗМ имеют низкую упругость паров и практически полную растворимость в жидком железе.

Проведенные Ю.А. Шульте [4] исследования в лабораторных и промышленных условиях по раскислению и модифицированию различных марок стали и чугуна для отливок показали высокую эффективность использования РЗМ в виде различных ферросплавов, в том числе, содержащих (кроме кремния) барий, кальций и др. Обычно содержание РЗМ в этих ферросплавах составляет 20 - 40 %, остальное - кремний, барий, кальций, железо и др. Такие ферросплавы с РЗМ имеют температуру плавления 1180 - 1240 °С. Сравнительно низкая температура плавления обеспечивает высокую технологичность процесса раскисления. Эти ферросплавы быстро растворяются и хорошо усваиваются жидким металлом. Повышение эффективности использования РЗМ достигается предварительным раскислением расплава алюминием. Отмечается также, что усвоение РЗМ в случае использования ферросплавов РЗМ в 1,5 - 3,0 раза выше в сравнении с применением чистых РЗМ.

Авторами работы [5] получена зависимость степени усвоения РЗМ сталью от его содержания в комплексном сплаве (Рисунок 1-1). Из представленной зависимости видно, что с увеличением содержания РЗМ в сплаве величина усвоения его резко снижается - при увеличении

содержания РЗМ в сплаве с 10 до 80 % усвоение уменьшается с 70 до 30%.

Исходя из вышесказанного, наиболее эффективным с экономической и технологической точек зрения представляется использование комплексного сплава с содержанием 10 – 15 % РЗМ, 10 - 15 % кальция и 40 – 50 % кремния. При этом для обеспечения стабильно высокого уровня усвоения, как РЗМ, так и кальция, что напрямую связано со снижением расхода материалов и стабильным обеспечением заданных физико-механических характеристик, предпочтительней использовать комплексный модификатор с РЗМ в виде порошковой проволоки.

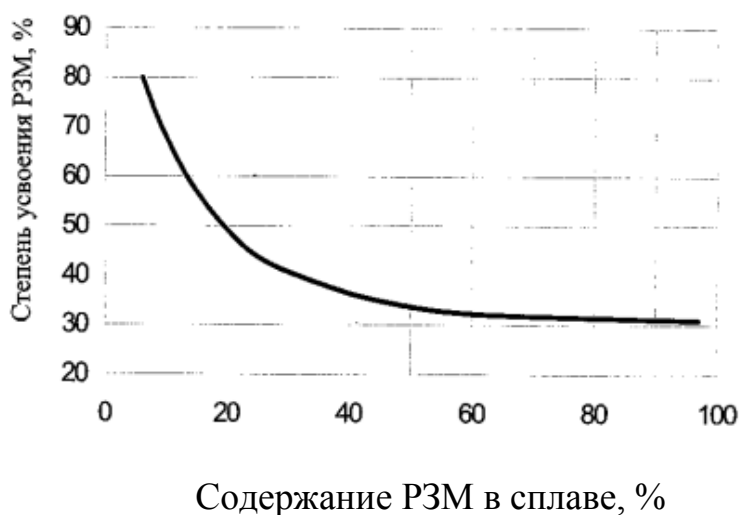


Рисунок 1-1 Влияние содержания РЗМ в комплексном сплаве на степень их усвоения
сталью

По химическому средству с кислородом РЗМ превосходят алюминий, и поэтому являются активным раскислителем стали. При этом форма оксидов вместо остроугольной становится округлой. РЗМ оказывают заметное влияние на поверхностное натяжение жидкой стали. При повышении поверхностного натяжения и, соответственно межфазного натяжения, происходит минимальная адсорбция вредных

примесей при кристаллизации стали, что дает возможность получить литой металл с чистыми границами зерен и высокой пластичностью.

В черной металлургии РЗМ используют для раскисления и легирования стали самого различного сортамента и назначения. В работе [6] показано, что присадки РЗМ в стали марок X17H13M3T и X23H28M3D3T повышают их пластичность в горячем состоянии, а также улучшают показатели аргонно-дуговой сварки коррозионностойкой стали.

Очищая сталь от вредных примесей, РЗМ снижают анизотропию механических характеристик стали, а также улучшают ее литейные свойства. Основными литейными свойствами, определяющими формирование качественных отливок, являются жидкотекучесть, условия питания и трещино-устойчивость отливок. Обеспечение снижения содержания общего количества неметаллических включений в стали, РЗМ способствует улучшению ее жидкотекучести.

Присадка РЗМ в жидкую сталь изменяет характер кристаллизации слитка, очищая, межзеренные границы и обеспечивая формирование мелкодисперсной дендритной структуры.

Авторами работы [7] проведены исследования по влиянию присадок РЗМ в количестве 0,6 - 0,8 кг/т стали в кристаллизатор при разливке углеродистой и низколегированной сталей (СтЗсп, 09Г2С, 17Г1СУ и др.) в слябы сечением 300 x 1850 мм, 250 x 1650 мм, на состав неметаллических включений образцов и количественный анализ неметаллических включений показали, что объемный процент сульфидов уменьшается в 1,5 - 6,0 раз, оксисульфидов в 2,0 - 4,0 раза, общее содержание неметаллических включений в осевой зоне снижается в 2,0 - 3,0 раза, при этом количество Al_2O_3 уменьшается более чем в 5 раз. Формирование неметаллических включений благоприятной формы в

осевой зоне позволяет значительно сократить дефекты в центральной зоне слябов, где металл значительно плотнее по сравнению с обычной зоной. Точечная неоднородность в опытных слябах также слабо развита и располагается на расстоянии 30 мм от поверхности слябов в виде рассредоточенных точек. Ударная вязкость при отрицательных температурах увеличивается на 10 – 20 %, порог хладоломкости снижается на 10 - 30 %, повышаются пластические свойства образцов, вырезанных вдоль и поперек прокатки на 20 - 25 %. Обеспечивается стабильное повышение всего комплекса технологических, физико-химических и эксплуатационных свойств металла, разливаемого в слябы на МНЛЗ. Опытный металл отличался мелкозернистостью и увеличенной плотностью дендритов, зона столбчатых дендритов сократилась на 20 - 80 мм, длина осей дендритов уменьшилась в 5 - 20 раз. Макроструктура листов опытного металла отличалась большей плотностью. Эти показатели особенно выделяются при производстве листов толщиной более 40 мм.

Механизм повышения трещиностойкости отливок при обработке стали РЗМ объясняется снижением величины температурного интервала хрупкости и повышением пластичности металла в этом интервале. При этом величина пластической деформации зависит от размеров первичного зерна и чистоты границ по вредным примесям.

Установлено, что в перлитной стали горячие трещины зарождаются по границам первичных зерен. Можно предположить, что в интервале кристаллизации в стали с мелкими первичными зернами взаимное перемещение последних развивается сильнее, чем в стали с крупными кристаллами. При замене столбчатой структуры на равноосную требуется значительно меньше жидкой фазы для устранения блокировки и

заклинивания кристаллов. В этом случае верхняя граница температурного интервала хрупкости понижается [8].

Так как равноосное зерно предпочтительней для развития межзеренной деформации, измельчение зерна и замена столбчатой структуры на равноосную должны расширить температурный интервал хрупкости в сторону более низких температур. Известно, что у всех сплавов влияние формы и размера зерна на пластичность сильнее проявляется возле верхней границы температурного интервала хрупкости, где больше возможность развития межзеренной деформации.

Существенное влияние на образование горячих трещин оказывают неметаллические включения и вредные примеси. Располагаясь на границах, включения препятствуют взаимному перемещению зерен при затвердевании, в результате чего около них возникают концентрационные напряжения и зарождаются микротрещины. Особенно вредное влияние оказывают крупные неметаллические включения неправильной формы. В рассматриваемом плане РЗМ кроме модифицирующего действия обладают способностью очищать границы зерен от вредных примесей, снижая интервал хрупкости.

С.Л. Чистяков и С.К. Филатов [9] обобщили имеющиеся данные о применении РЗМ при выплавке коррозионных сталей и отмечают, что оптимальной является присадка РЗМ в печь перед выпуском плавки в количестве 1,5 - 2,0 кг на 1 т стали. Обязательным условием является раскисление стали алюминием (или силикокальцием) перед вводом РЗМ. Для лучшего всплывания продуктов раскисления стали РЗМ рекомендуется в ковш присаживать силикокальций.

Рентгеноспектральный микроанализ неметаллических включений в стали с присадкой РЗМ, выполненный Х.А. Сеппель [10], подтвердил,

что в случае ввода в сталь РЗМ образуются новые виды неметаллических включений, представляющие оксисульфиды РЗМ переменного состава: $n(\text{РЗМ})_x\text{S}_y.m(\text{РЗМ})_n\text{O}_y$. При добавке РЗМ в количестве до 0,15 % в стали преобладают окисные, а свыше этого количества — оксисульфидные включения.

На Челябинском трубопрокатном заводе производили выплавку трубных сталей 20ФА и 13ХФА с использованием технологии "позднего" (по ходу разливки) модифицирования комплексным модификатором системы Fe-Si-Mg-Ca-РЗМ-Al марки INSTEEL-5 с расходом 1 кг модификатора на 1 стали [11]. Содержание кальция в готовом металле составило 20 - 25 ppm, содержание РЗМ - (Ce + La) – 50 - 80 ppm. В готовом металле (пробы от проката) отмечено снижение содержания серы и фосфора на 0,004 и 0,002 % абс. соответственно, что связано, скорее всего, с образованием при обработке металла РЗМ-модификатором комплексных соединений с серой и фосфором, которые достаточно эффективно удалялись из металла в изложнице. Однако механизм взаимодействия, например, фосфора с РЗМ не разбирается.

В модифицированном металле обнаружены комплексные оксисульфидные неметаллические включения вытянутой чечевицеобразной формы, равномерно располагающиеся по всему объему металла. После обработки стали модификатором загрязненность металла строчечными оксидными включениями снизилась с 2,0 до 1,1 балла. Получено также повышение ударной вязкости (на образцах KCV при - 50 °С) модифицированного металла по сравнению с обычным в среднем с 1,45 до 1,80 МДж/м².

Отсутствие в опытном металле блистирингов (микротрещин) и снижение общей скорости коррозии с 0,62 до 0,50 мм/год

свидетельствует о значительном ($\sim 20\%$) повышении коррозионных свойств металла. Отмечено также повышение стойкости опытного металла к сульфидному и водородному растрескиванию.

Исследовалось [12] влияние обработки РЗМ-модификаторами флокеночувствительной мартеновской стали 40ХН. Определено, что при оптимальном микролегировании РЗМ (0,004 - 0,006 % Се в готовом металле) сталь становится флокеностойкой, исключается концентрационное локальное пересыщение церием (отсутствует цериевая неоднородность), а водород находится в химически связанном состоянии как в твердом растворе, так и в составе неметаллических включений типа оксигидридных фаз. Однако термодинамическими расчетами это не подтверждено.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что высокая эффективность влияния РЗМ на свойства стали обусловлена их благоприятным воздействием на состав, тип, форму, количество и равномерность распределения образующихся неметаллических включений, существенным улучшением макро- и микроструктуры заготовки, снижением физической и химической неоднородности, обеспечением повышенной плотности и дисперсности кристаллической структуры во всех зонах литой заготовки, в том числе малого сечения, а также снижением содержания серы в стали. Получение непрерывнолитой заготовки повышенного качества может быть достигнуто без увеличения затрат, с тенденцией к снижению себестоимости. Обработка жидкой стали РЗМ-содержащими лигатурами или комплексными сплавами (модификаторами) является эффективным способом повышения уровня практически всех ее свойств, снижения макро- и микронеоднородности структуры, улучшения качества и надежности отливок.

1.2. Поведение редкоземельных металлов в металлургических расплавах

В этом разделе рассмотрены вопросы взаимодействия редкоземельных металлов с основными элементами, содержащимися в стали, термодинамические условия образования редкоземельных включений в жидком металле и возможность взаимодействия РЗМ с оксидами металлов, содержащимися в огнеупорах и шлаке.

РЗМ принадлежат к числу элементов подгруппы ША периодической системы Д. И. Менделеева и имеют атомные номера 57-71. Среди РЗМ около 70 % приходится на церий, лантан, празеодим и неодим, представляющих по свойствам особый интерес для металлургии. Эти металлы при относительно низкой температуре плавления имеют высокую температуру кипения и повышенную плотность (таблица 1-1).

Таблица 1-1. Основные характеристики РЗМ

Металл	Атомный номер	Атомный вес	r, нм	ρ , г/см ³	$P_{\text{п}}$, Па при 1600 °С	$T_{\text{пл}}$, °С	$T_{\text{кип}}$, °С	Q, кДж/г-ат	ΔH° при 298 К, кДж/моль
La	57	138,691	18,77	6,166	0,237	920	3454	6,210	431,0
Ce	58	140,2	18,24	6,771	6,093	798	3257	5,187	466,0
Pd	59	140,907	18,28	6,712	11,146	931	3212	6,910	324,1
Nd	60	144,24	18,22	7,003	15,732	1016	3127	7,140	372,3

Примечание: r - радиус; ρ - плотность; $P_{\text{п}}$ - давление паров; $T_{\text{кип}}$ - температура кипения; Q -теплота плавления; ΔH° - теплота сублимации.

1.2.1. Взаимодействие редкоземельных металлов с основными элементами, содержащимися в стали

РЗМ — железо. Двойные диаграммы состояния подробно описаны в ряде работ [13]–[18]. Почти все диаграммы содержат от двух до пяти соединений. Согласно этим работам, не вызывает сомнений существование двух интерметаллических соединений, имеющих формулы типа CeFe_2 и CeFe_5 , которые плавятся инконгруэнтно при температурах 773 и 1060° С.

Церий и железо при содержании церия около 90 % образуют эвтектику с температурой плавления 595° С.

По системе лантан-железо имеются противоречивые результаты. В ранней работе Е.М. Савицкого [18] показано существование в системе двух соединений LaFe_2 и LaFe_5 . Позднее он [15] отмечает, что из всех РЗМ только лантан не образует соединений с железом и при содержании лантана 96,4 % образуется эвтектика с температурой плавления 785° С. В то же время Фишер и Бертрам [19] считают, что самыми богатыми железом интерметаллическими фазами являются CeFe_5 и LaFe_5 .

РЗМ полностью растворимы в жидком железе. О растворимости РЗМ в твердом железе имеются различные данные. Согласно данным работы [20], растворимость церия в железе при 600° С составляет 0,35 - 0,40 %; по более ранним данным [21], растворимость церия в железе менее 0,1 %. Автор [15] указывает, что растворимость редкоземельных элементов друг в друге незначительна, а в железе не более 0,5%. При этом, согласно данным работы [13], от лантана к неодиму растворимость увеличивается. Так, растворимость лантана в α -железе < 0,1 %, а церия около 0,4 % [19]. Низкая растворимость РЗМ в твердой стали приводит к необходимости поддерживать их усвоение в расплаве под строгим

контролем. Если РЗМ добавляют в количестве, превышающем необходимое для полной реакции с кислородом и серой, остаточные РЗМ выделяются по границам зерен, где имеют тенденцию образовывать эвтектику с температурой плавления ниже температуры прокатки. Этим, в том числе, объясняется предельная точность при работе с церием и лантаном, используя их в качестве модификаторов, микролегирования и рафинирования стали.

РЗМ-углерод. В системах РЗМ с углеродом образуется несколько соединений: Re_3C , Re_2C_3 , ReC_2 . Карбиды РЗМ имеют высокие температуры плавления, составляющие более 2000°C . Наиболее часто в этой системе наблюдают соединение - дикарбид РЗМ.

РЗМ-кислород. Все РЗМ образуют трехвалентные окислы типа Re_2O_3 . Некоторые из них могут образовывать окислы типа ReO и ReO_2 . Окислы ReO_2 образуют только церий и празеодим. Ряд промежуточных и нестехиометрических окислов наблюдается в системах кислорода с церием, празеодимом и др. Некоторые свойства окислов РЗМ приведены в таблице (1-2). При такой высокой плотности оксидов РЗМ не просто решается задача по удалению этих оксидных неметаллических включений.

РЗМ-сера В этой системе образуются сложные диаграммы состояния с наличием трех-четырех химических соединений (рис. 1-2). Соединение Re_2S_3 имеет четыре модификации. Кроме указанных соединений, РЗМ образуют с серой и другие соединения и окисульфиды состава $\text{Re}_2\text{O}_2\text{S}$. Сульфиды Ce_3S_4 и Ce_2S_3 изоморфны и образуют непрерывный ряд твердых растворов. Как следует из приведенных в таблице 2 данных, плотность сульфидов РЗМ весьма высока.

Таблица 1-2. Характеристики соединений РЗМ с кислородом и серой

Соединение	Плотность, г/см ³	T _{пл} , °C	-ΔH° при 298 К, кДж/моль	Соединение	Плотность, г/см ³	T _{пл} , °C	-ΔH° при 298 К, кДж/моль
Оксиды				Сульфиды			
Ce ₂ O ₃	6,87	1690	1860	La ₂ S ₃	4,91	2100	1500
CeO ₂	7,20	1950	1100	Pr ₂ S ₃	5,27/6,6	1795	
La ₂ O ₃	6,56	2250±40	1840	Nd ₂ S ₃	5,40	2200	1225
Nd ₂ O ₃	7,28		1850	Ce ₃ S ₄	-	2080±30	1810
Pr ₂ O ₃	6,90	2291±20	1870	La ₃ S ₄	-	2100	—
PrO ₂	-	2200	996	Pr ₃ S ₄	-	2100	—
				Nd ₃ S ₄	-	2040	—
Сульфиды				Оксисульфиды			
CeS	5,98	2450	505	Ce ₂ O ₂ S	6,0	1950	1840
LaS	5,86	1970	-	La ₂ O ₂ S	5,8	1940/1982	-
PrS	6,03	2230	-	Pr ₂ O ₂ S	6,21	-	-
NdS	6,36	2140	-	Nd ₂ O ₂ S	6,50	1990	-
Ce ₂ S ₃	5,20	2149	1258				

РЗМ-азот. Построены диаграммы для церия в интервале концентраций до 10 % N, т. е. до соединения CeN. Температура плавления

нитридов церия 2600°C. Для других РЗМ установлено существование нитридов, соответствующих составу ReN . Нитрид LaN_2 обнаружен Фишером и др. [13], [19] с произведением растворимости $[\% \text{La}] \cdot [\% \text{N}]^2 = 1,0 \cdot 10^{-5}$.

Согласно данным, приведенным на рисунке (1-2), при низких температурах изменение ΔG° составляет относительно высокую величину, но наличие в стали алюминия должно предотвращать развитие процесса нитридообразования РЗМ.

РЗМ-свинец. Диаграмма состояния показывает, что соединения церий-свинец имеют температуру плавления намного выше, чем свинец и церий в отдельности, а некоторые соединения - выше температуры прокатки обычных сталей. Диаграммы состояния РЗМ с мышьяком, сурьмой и оловом показывают также относительно высокие температуры плавления. Поэтому вредное влияние этих легкоплавких металлов на свойства сталей должно снижаться при вводе РЗМ.

РЗМ-фосфор. Фосфид лантана, (LaP) , получают нагреванием при 400 - 500°C металлического лантана с избытком фосфора в вакууме. Фосфид лантана образует очень неустойчивые черные кубические кристаллы, которые под действием влаги воздуха разлагаются с образованием $\text{La}(\text{OH})_3$ и выделением PH_3 [2].

РЗМ-алюминий. Диаграммы состояния РЗМ-алюминий относятся к эвтектическому типу с наличием от двух до шести химических соединений. Соединения ReAl_2 , найденные во всех системах РЗМ, имеют наиболее высокие температуры плавления (1420 - 1465°C) [17].

РЗМ-кремний. В системах РЗМ с кремнием обнаружено от двух до пяти соединений. Все элементы цериевой подгруппы образуют в основном аналогичные соединения [13]. Почти во всех системах

установлены соединения Re_5Si_3 а также ReSi_2 (в CeSi_2 содержится 28,6 % Si). Температура плавления дисилицидов РЗМ примерно 1500°C .

РЗМ-кальций. С церием, лантаном и неодимом кальций образует диаграммы состояния с широкими областями несмешиваемости в жидком и твердом состояниях и небольшой растворимостью друг в друге, равной 0,2 - 0,5 % при комнатной температуре. С повышением температуры до эвтектоидной растворимость повышается (1 – 2 %).

РЗМ-магний. Установлены три химических соединения, которые соответствуют структурным формулам ReMg , ReMg_2 и ReMg_3 . Кроме известных ранее трех соединений, для всех РЗМ цериевой подгруппы, установлены дополнительно сложные соединения, отвечающие составам ReMg_{12} или ReMg_{17} .

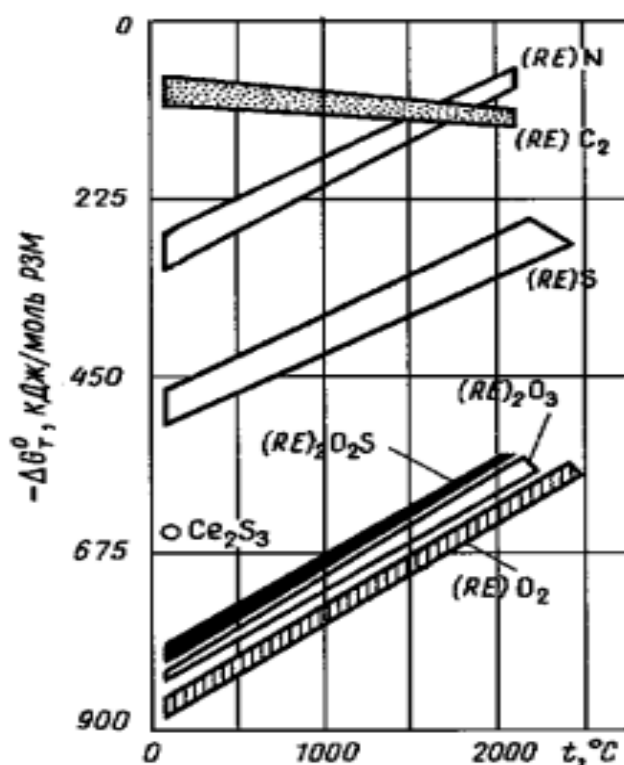


Рисунок 1-2. Свободная энергия образования соединений РЗМ (значения отрицательные) [15]

1.2.2. Термодинамические условия образования включений редкоземельных металлов в стали

РЗМ имеют высокое сродство с кислородом и серой (рис. 1-2). Однако необходимы четкие представления об этих взаимодействиях. Недостаточное использование данных о сродстве кислорода с серой может привести к затруднениям вследствие больших колебаний в усвоении РЗМ при различных способах ввода в жидкую сталь, степени ее окисленности и большой склонности РЗМ к повторному окислению при контакте с атмосферой, огнеупорами, шлаком.

Исследования свободной энергии образования соединений с различных редкоземельными металлами дают возможность сделать некоторые предположения о взаимодействии РЗМ с кислородом и серой. Большинство результатов согласуются с теоретическими предпосылками, тогда как другие не совпадают, и, наконец, иногда обнаруживаемым включениям трудно дать объяснения на основе термодинамических соотношений. Для эффективного применения РЗМ необходимо ясно представлять условия для образования тех или иных соединений, виды включений РЗМ и последовательность их формирования. По приведённым данным можно предположить следующую последовательность образования: оксиды, оксисульфиды, соединения Re_xS_y и ReS ; затем редкоземельные соединения мышьяка, свинца, сурьмы, нитриды и, наконец, редкоземельные карбиды.

Учитывая, что основные редкоземельные элементы (Ce, La, Nd, Pr) ведут себя при реакции с кислородом практически одинаково, можно ограничиться рассмотрением окислительной способности церия и лантана. Для церия и лантана И. С. Куликов приводит следующие зависимости, характеризующие константы равновесия [20]:

$$\lg K'_{\text{Ce}_2\text{O}_3} = -75040/T + 23,137 \quad (1-1)$$

$$\lg K'_{\text{La}_2\text{O}_3} = -70270/T + 21,140 \quad (1-2)$$

Параметры взаимодействия при 1600° С:

$$\varepsilon_{\text{O}}^{\text{Ce}} = -670; \varepsilon_{\text{O}}^{\text{La}} = -552; e_{\text{O}}^{\text{Ce}} = -1,16; e_{\text{O}}^{\text{La}} = -0,97 [20].$$

Оптимальные концентрации церия и лантана при 1600° С с использованием приведенных данных составляют 0,25 и 0,30 %; минимальные равновесные концентрации кислорода при этом равны соответственно $1,4 \cdot 10^{-5}$ и $1,5 \cdot 10^{-5}$ % (по массе).

По экспериментальным данным В. И. Явойского и др., для константы раскисления железа лантаном предложено уравнение [22]:

$$\lg K_{\text{La}_2\text{O}_3} = -56300/T + 11,09 \quad (1-3)$$

Константа по уравнению (1-3) на три порядка меньше расчетной по уравнению (1-2), что, по соображениям авторов работы [23], является чрезмерно низким значением. Однако для бесконечно разбавленного раствора получена константа равновесия $a_{\text{Ce}}^2 a_{\text{O}}^3 = 3,0 \cdot 10^{-21}$, а по этим данным константа раскисления $K'_{\text{Ce}_2\text{O}_3} = [\% \text{ Ce}]^2 [\% \text{ O}]^3 = 1,0 \cdot 10^{-20}$ и соответствующая равновесия концентрация растворимого кислорода $< 0,0001$ % [13].

Отметим, что свободная энергия образования CeO_2 по абсолютной величине на 10 – 15 % выше, чем свободная энергия образования Ce_2O_3 и при температурах жидкой стали с точки зрения термодинамики образование первых соединений предпочтительнее.

1.2.3. Образование сульфидов редкоземельных элементов

Авторами [13] получены следующие значения свободной энергии образования сульфидов при 1900° К:

для LaS - 320000 Дж/г.атом; для CeS - 364650 Дж/г.атом; для Ce₃S₄ - 420240 Дж/г.атом; для Ce₂S₃ - 442680 Дж/г.атом.

По мере уменьшения содержания серы в стали состав сульфидной фазы может изменяться от Ce₂S₃ до Ce₃S₄ и далее до CeS. В промышленных сталях преобладают сульфиды Re₃O₄ - ReS.

По константе равновесия $K = 3,0 \cdot 10^{-6}$, вычислена константа (фактический констант) $K_{CeS}^{\lambda} = 1,0 \cdot 10^{-5}$. В последнее время изучена реакция Ce-S в ряде лабораторных и производственных исследованиях. При 1600°C в глиноземистом тигле, покрытом слоем CeS, получили $K_{CeS}^{\lambda} = [\%Ce] [\%S] = 2,4 \cdot 10^{-5}$ [13].

Равновесие между церием и серой в жидкой стали исследовали Эдзима и др, а также в глиноземистом тигле, покрытом порошком CeS [13]. Определены следующие параметры взаимодействия:

$$e_S^{Ce} = -13,6 (1550^{\circ}\text{C}); -9,1 (1600^{\circ}\text{C}); -7,5 (1650^{\circ}\text{C}).$$

Пренебрегая величинами \hat{a}^{Ce} и \hat{a}^S , получим

$$\lg K = K' + e_S^{Ce} ([\%Ce] + 4,37[\%S]). \quad (1-4)$$

Экспериментально определено значение $K_{1600}^{\lambda} = -4,624 + 9,1([\%Ce] + 4,37[\%S])$ при $[\%Ce] + 4,37[\%S] \leq 0,14$, где 4,37 равно отношению атомных весов церия и серы.

Установлено, что сульфидная фаза Ce₂S₃ в диапазоне $[\%Ce] + 4,37[\%S] = 0,02 - 0,16$ при 1550 - 1650°C состоит из CeS_{тв}; фаза Ce₂S₃ при $[\%Ce] > 0,005\%$ отсутствует. Получено уравнение для свободной энергии растворения церия: $\Delta G^{\circ} = -4900 - 16,0T$; из этого уравнения следует, что $\gamma_{Ce}^{\circ} = 0,021$.

1.2.4. Условия образование комплексных неметаллических включений редкоземельных элементов

В настоящее время достаточно весьма достоверно установлено наличие оксисульфидных включений $\text{Re}_2\text{O}_2\text{S}$. Свободная энергия образования оксисульфидов всего на 42,7 кДж больше, чем для оксидов при 1650°C, и поэтому, если при реакции кислорода с РЗМ не образуется Re_2O_3 , то вполне вероятно, что образуется оксисульфид. При вводе РЗМ в расплав, содержащий растворенные кислород и серу, могут протекать реакции последовательно и параллельно с образованием оксидов, сульфидов и оксисульфидов:



Один из способов определения последовательности формирования редкоземельных включений с использованием термодинамических зависимостей предложили Лю и Маклин [13].

Для равновесия оксид-оксисульфид константа $K^{\text{O}_{\text{OS}}}$ составляет $10^6/10^5 = 10$; тогда содержание серы в металле должно превышать содержание кислорода в десять раз [13] Аналогично для равновесия сульфидоксисульфид содержание серы должно превышать содержание кислорода в 100 раз.

На Рисунке 1-3 изображено несколько возможных путей реакции раскисления и десульфурации в зависимости от начальных концентраций кислорода и серы в металле [13].

Если исходное содержание $[S]_{\text{исх}} < 10[O]_{\text{исх}}$, то реакция начинает протекать в зоне оксидов (точка А). По мере выделения Re_2O_3 содержание кислорода уменьшается без изменения содержания серы до точки В. В этой точке начинает выделяться из расплава оксисульфид. Состав расплава будет пересекать зону оксисульфида в направлении линии ВС, наклон которой определяется стехиометрическим отношением кислород-сера для выделения оксисульфида.

В точке С концентрации серы и кислорода составляют 227 и 2,27 миллионных долей (ррт или млн⁻¹) соответственно. Затем одновременно выделяются оксисульфид и сульфидфигуративная точка состава расплава перемещается вдоль линии СЕ. Если исходное содержание серы превышает исходное содержание кислорода более чем в 10 раз, но менее чем в 100 раз, то будет выделяться оксисульфиды РЗМ (точка F). Если уменьшить содержание кислорода до соответствующего точке G, то одновременно будут выделяться сульфиды и оксисульфиды до тех пор, пока не будет достигнут конечный уровень серы $[S]_{\text{кон}}$, в данном случае — в точке Н.

При глубоком раскислении перед присадкой РЗМ (когда $[S]_{\text{исх}}$ и $[S]_{\text{кон}}$ больше $[O]_{\text{исх}}$ будет выделяться сульфидная фаза по линии К. Если $[S]_{\text{исх}}$ больше $100[O]_{\text{исх}}$, но $[S]_{\text{кон}}$ меньше $100[O]_{\text{исх}}$, то за выделением сульфида последует выделение сульфида и оксисульфида, и конечный состав расплава будет соответствовать равновесию оксисульфидсульфид.

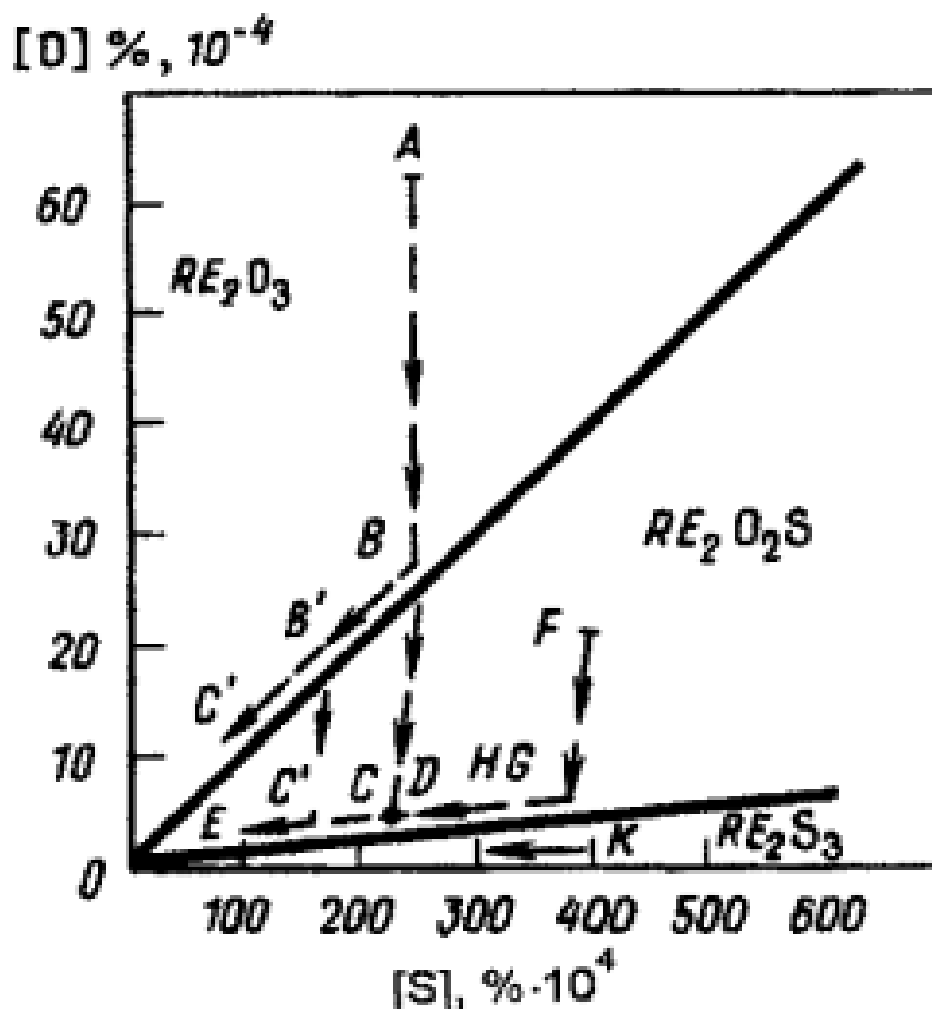


Рисунок 1-3. Последовательность образования включений оксидов, оксисульфидов и сульфидов РЗМ в зависимости от исходных содержаний кислорода и серы в стали

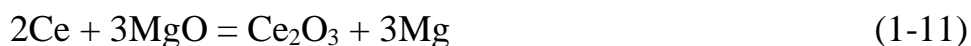
Конечное содержание серы определяется начальными содержаниями в расплаве и количеством присадки РЗМ. При соответствующих концентрациях $[S]_{\text{кон}}$ и кислорода следует ожидать образования включений, состоящих из оксисульфидного ядра, окруженного сульфидом РЗМ.

1.2.5. Взаимодействие РЗМ с оксидами металлов

В данном разделе проанализирована вероятность взаимодействия редкоземельных металлов (лантана и церия) с оксидами металлов, содержащихся в огнеупорах и шлаке, при температурах

металлургических расплавов. Для расчетов использовали данные из справочника "Физикохимические свойства окислов" [24]. Результаты расчетов представлены на рисунке 1-4.

Как видно из представленных данных, при контакте с циркониевыми огнеупорами взаимодействие между редкоземельными металлами и диоксидом циркония при температурах металлургических реакций с точки зрения термодинамики нереально. Взаимодействие между редкоземельными металлами и окислами алюминия и кремния маловероятно, а вероятность протекания реакций взаимодействия между редкоземельными металлами и окислами кальция и магния весьма высока:



Для предотвращения или сведения к минимуму повторного окисления РЗМ при контакте с огнеупорами, шлаком необходимо в разрабатываемых технологиях учитывать представленные данные и минимизировать потери РЗМ.

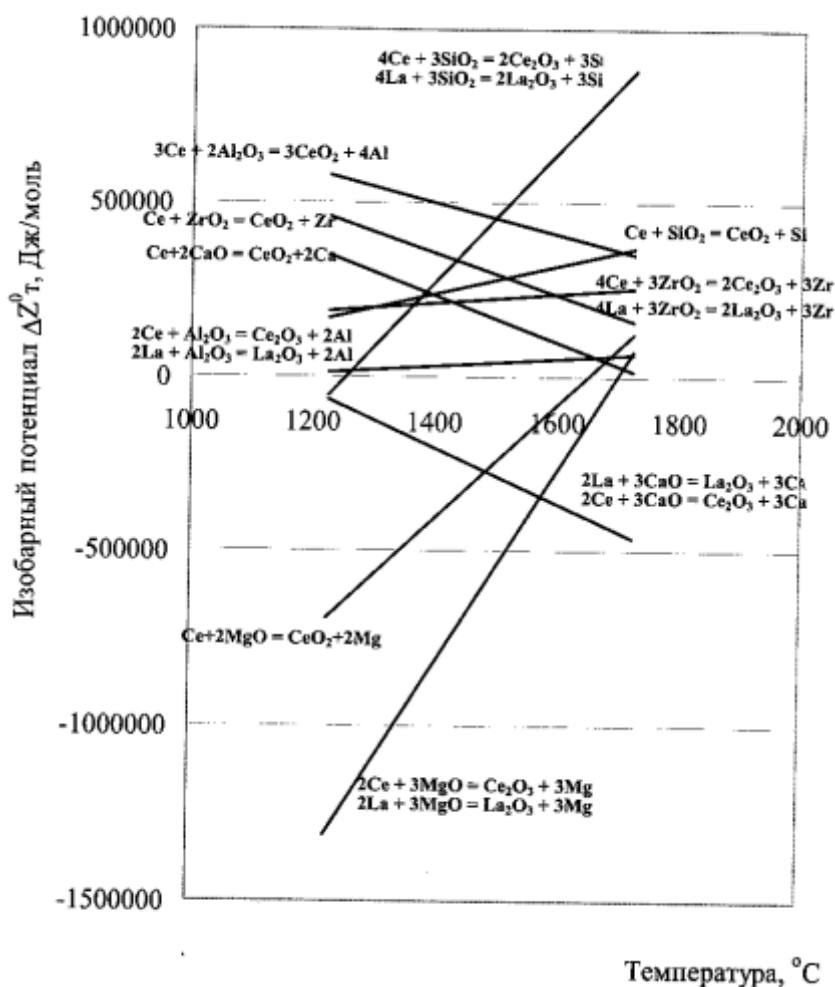


Рисунок 1-4 Вероятность протекания реакций взаимодействия церия и лантана с оксидами металлов при температурах металлургических расплавов

1.3. Использование эффективных комплексных модификаторов, содержащих кальций и редкоземельные металлы

Многими проведенными исследованиями установлено благоприятное влияние РЗМ на технологические и служебные свойства стали. Но отмечается, что, как правило, положительные результаты достигаются при больших расходах РЗМ и низком их усвоении [6]–[12], [25]. Очевидно это связано с тем, что целесообразно использовать РЗМ только после предварительной подготовки металлического расплава, а именно по окисленности, содержанию серы, азота и другим примесями. Это требует дополнительных исследований.

В некоторых работах отмечается, что наиболее высокая эффективность достигается при совместном использовании РЗМ и кальцийсодержащих ферросплавов [5], [8], [10].

Как уже отмечалось, продукты реакций взаимодействия РЗМ с кислородом и серой имеют высокую плотность и находятся в твердом состоянии при температурах внепечной обработки стали, что затрудняет их удаление в шлаковую фазу. Поэтому предпочтительней использовать сплавы РЗМ и кальция, обеспечивающие при взаимодействии с жидкой сталью образование жидких комплексных оксидных или окисульфидных включений с пониженной плотностью, способных к коагуляции и всплыванию в шлаковую фазу. Комплексное использование кальция и РЗМ обусловлено также тем, что при температурах внепечной обработки стали у чистого кальция высокая упругость паров и низкая растворимость, снижающая эффективность его использования, а РЗМ имеют низкую упругость паров и практически полную растворимость в жидком железе.

Исходя из вышесказанного, наиболее эффективным с экономической и технологической точек зрения представляется использование комплексного сплава с содержанием 10 – 15 % РЗМ, 10 – 15 % кальция и 40 – 50 % кремния. При этом для обеспечения стабильно высокого уровня усвоения, как РЗМ, так и кальция, что напрямую связано со снижением расхода материалов и стабильным обеспечением заданных физико-механических характеристик, предпочтительней использовать комплексный модификатор с РЗМ в виде порошковой проволоки.

Использование кальцийсодержащих материалов в ковшевой металлургии имеет ряд особенностей. Так, одним из факторов, имеющих решающее

влияние на степень усвоения кальция, является глубина, на которую погружают порошковую проволоку в расплавленный металл. Упругость паров кальция в зависимости от температуры определяется по формуле (1-15), её графическая интерпретация представлена рисунок 1-5 [26].

$$\text{Lg } P_{\text{Ca}}^0 = -8040/T + 4.55 \quad (1-15)$$

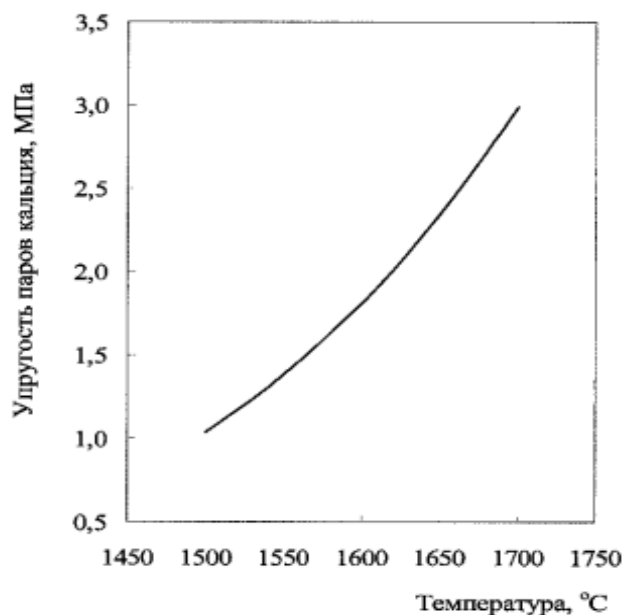


Рисунок 1-5 Зависимость упругости паров кальция от температуры

На основании данных по упругости паров кальция рассчитана граничная глубина жидкой стали, на которой начинается испарение паров кальция (формула (1-16) [26]).

$$h = (P_{\text{Ca}} - P_0) / (\rho_{\text{Fe}} * g) \quad (1-16)$$

где h - глубина жидкой стали, м; P_{Ca} - упругость паров кальция. Па;

P_0 - атмосферное давление, 10130 Па; ρ_{Fe} - плотность жидкой стали, кг/т;

g - ускорение силы тяжести, 9,81 м/с².

Результаты вычислений представлены на рис.(1-6).

В условиях сталеплавильного производства ОАО "ТАГМЕТ" [27] при температурах внепечной обработки низкоуглеродистых трубных марок стали (1600 - 1620°C) время расплавления порошковой проволоки ориентировочно составляет 1,0 - 1,3 с. Если проволоку вводить со скоростью 3,0 - 3,5 м/с, то при стабильном вводе она проникает в жидкий металл на глубину около 2,0 - 3,5 м.

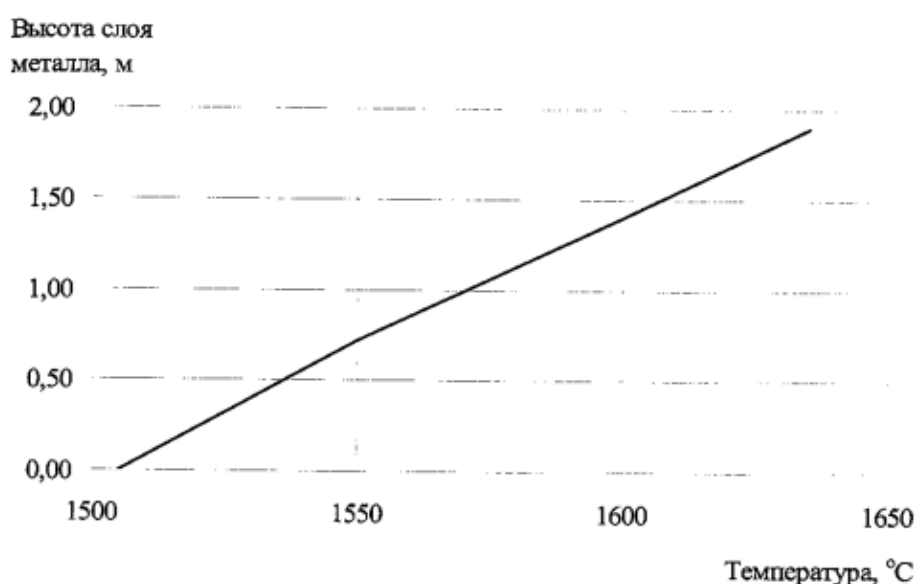


Рисунок 1-6 Температурная зависимость граничной глубины испарения кальция в жидкой стали

После расплавления проволоки происходит реакция стали с жидким кальцием до достижения граничной глубины испарения кальция. На граничной глубине образуются пузырьки паров кальция, которые быстро всплывают. На поверхности расплава не прореагировавшие пары кальция окисляются с кислородом выделением дыма, содержащего мелкие частицы оксида кальция.

Исходя из температурных условий внепечной обработки стали рассчитана граница фазового перехода $Ca_{ж}$ - $Ca_{г}$ для сталей марок 13ХФА, 20СА. Результаты представлены на рисунке 1-7.

Из рисунки 1-7 видно, что более предпочтительные условия для растворения кальция создаются при температуре обработки стали 1560 - 1580°C, по сравнению с температурой 1600 - 1620°C. Так как при более низкой температуре и скорости ввода проволоки время взаимодействия жидкого кальция с компонентами расплава будет в 1,2 - 1,5 раза больше.

Переход кальция в газовую фазу приводит к резкому увеличению скорости всплывания его и, как следствие, снижению эффективности взаимодействия с расплавом.

Для повышения эффективности использования кальцийсодержащих материалов необходимо снизить температуру в зоне взаимодействия кальция с жидким расплавом.

Одним из таких решений может быть ввод в состав наполнителя проволоки металлического кальция в смеси с комплексным модификатором. Например, механической смеси, содержащий ферросплавы в сочетании с кальцием, кремнием и другими элементами.

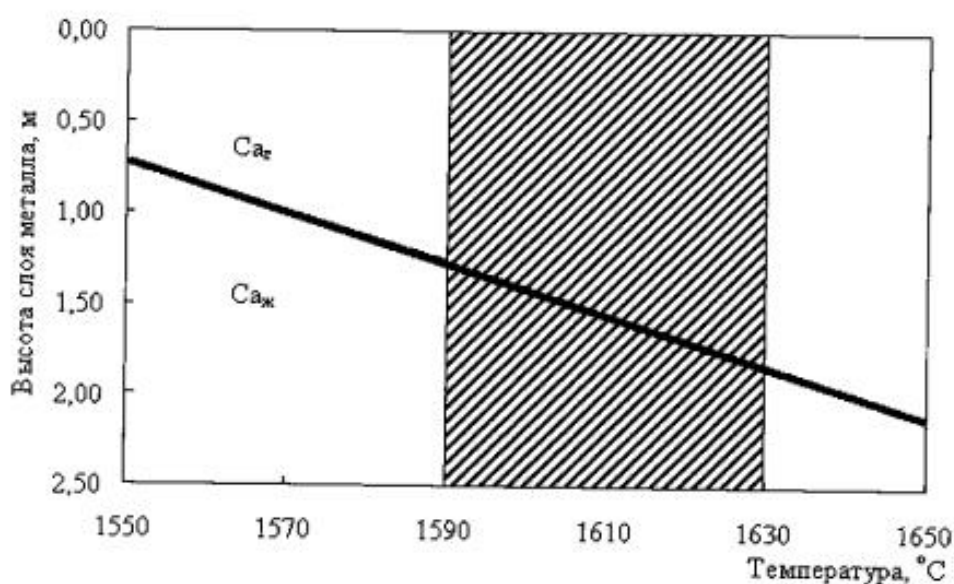


Рисунок 1-7 Область равновесия $Ca_{ж}$ - $Ca_{г}$ для низкоуглеродистых трубных марок стали

Высокая эффективность такого процесса обусловлена тем, что по мере вхождения порошковой проволоки в жидкий металл происходит взаимодействие между кальцием и свободным кремнием ферросплава, при этом реакция образования химически активного соединения CaSi_2 , как и последующая его диссоциация, происходит с поглощением тепла, что снижает температуру в зоне реакции. Все это приводит к снижению угара кальция и повышению его усвоения при внепечной обработке стали [28]–[33].

1.4. Десульфурация высоколегированных расплавов

Из всех элементов, находящихся в стали, сера имеет наибольший коэффициент ликвации, поэтому даже при относительно низком ее содержании в металле в локальных зонах наблюдается значительная сегрегация последней.

Сера не оказывает существенно, влияния на прочностные свойства стали (σ_t , σ_b), но приводит к снижению действительной прочности (S_n) при нормальных температурах, и существенно снижает свойства литых сталей при высоких температурах, и в этом плане снижение содержания серы или нейтрализация ее вредного влияния является эффективным средством повышения эксплуатационной надежности отливок при высоких температурах [34].

Увеличение концентрации серы приводит к снижению критической температуры хрупкости, при оценке последней не по доле волокна в изломе, а по величине ударной вязкости, принятой за критерий хладноломкости [35].

В настоящее время конкурентноспособными на мировом рынке могут быть стали с содержанием серы 0,005 % и менее. Для достижения таких концентраций серы в настоящее время направлены усилия ученых и металлургов. Это привело к созданию большого количества различных

процессов производства стали с низким содержанием серы (Бофорс, SKF, TN и Т.Д.) и целого направления — инъекционной металлургии [36]–[38].

1.4.1. Десульфурация стали при использовании РЗМ

Авторами [39] проведены эксперименты при вводе мишметалла в стальной капсуле (рисунок 1-8) [40] Были обеспечены условия для удаления сульфидных включений. На рисунке 1-9 представлены результаты экспериментов в печах Таммана и вакуумной индукционной при вводе редкоземельных металлов с обеспечением одинаковых прочих условий.

Благодаря интенсивному перемешиванию достигается выделение серы на межфазных границах, которое завершается непосредственно после окончания расплавления шихты. Для достижения десульфурации более 90% нет необходимости выдерживать расплав больше нескольких минут.

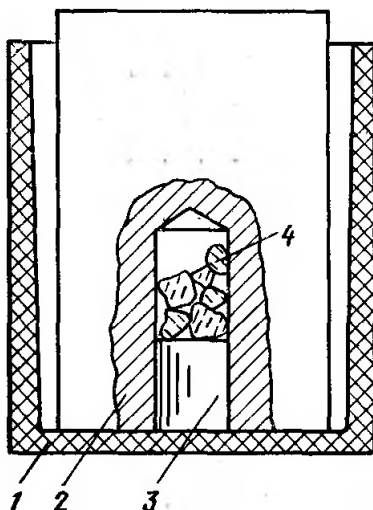


Рисунок 1-8 Присадка РЗМ (мишметалла) внутри стальной капсулы

1- тигель, 2- расплавленная капсула, 3- стальной болт в качестве затвора, 4-
мишметалл

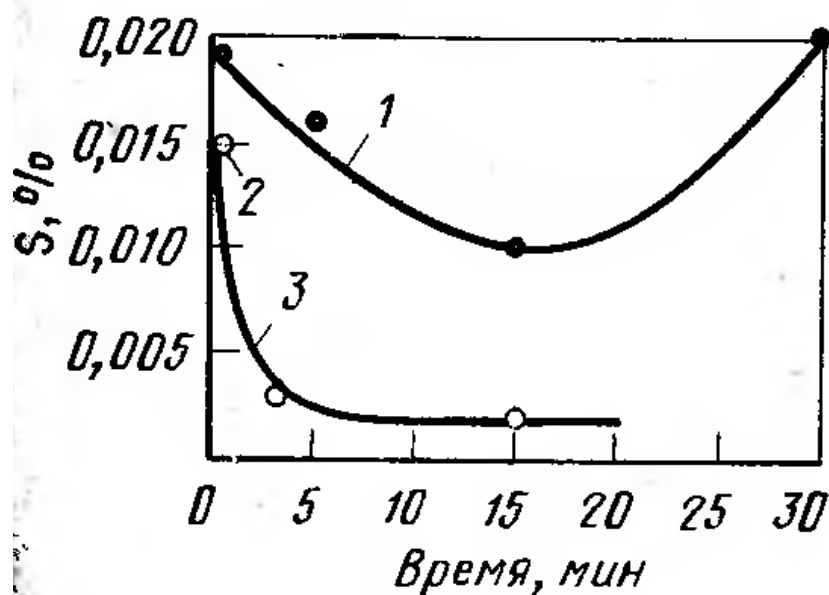


Рисунок 1-9 Влияние продолжительности выдержки расплава практически в спокойном состоянии и с электромагнитным перемешиванием на содержание серы в металле; перед расплавлением в глиноземистом тигле вводили 0,6 % мишметалла
1- спокойный расплав, 2- охлаждение прервано при 1450°C, 3 — расплав с перемешиванием

В печи Таммана (без перемешивания) не происходит резкого удаления сульфидов; после выдержки 20 мин расплав даже снова насыщался серой. Подтверждено, что движение расплава является необходимым условием удаления редкоземельных включений. При введении в жидкую сталь 0,1-0,2 % мишметалла (в зависимости от материала тигля) содержание серы можно снизить до 0,001 %.

Авторами [41] приведены эксперименты десульфурации стали при 1600°C, при этом исследовано влияние предварительного плавления рафинированного шлака, содержащего различное содержание Ce_2O_3 . Было установлено, что замена 10 % Al_2O_3 с Ce_2O_3 для 50 % CaO , 33 % Al_2O_3 , 7 % MgO , 10 % SiO_2 Шлак рафинировки повысил полученную степень десульфуризации около 95 %. Содержание серы снизилось от 0,02 % до 0,001 %.

Нестабильность полученных автором результатов наблюдение эффектов ресульфурации, требует дополнительных исследований, особенно для конкретных марок стали в том числе хромосодержащих.

1.5. Дефосфорация высоколегированных расплавов

Процесс дефосфорации высоколегированных расплавов определяется сорбционной способностью шлака, по отношению к фосфору, окисленностью системы и температурой. Окисленный потенциал играет значительную роль особенно при производстве высоколегированных сталей, так как этот параметр определяет не только характер фосфора в шлак, но и количество легирующего элемента, переходящего в шлак.

Традиционная окислительная дефосфорация в сталеплавильном производстве протекает при $P_{O_2} = 10^{-8} - 10^{-10}$ атм. Как правило удаление фосфора из низколегированной стали до 0,01 % не встречает трудностей. Однако в процессе дефосфорации нержавеющей стали например X16H10 парциальное давление кислорода не должно превышать $10^{-10} - 10^{-12}$ атм. При котором не происходит окисления хрома [42].

Процесс дефосфорации при $P_{O_2} = 10^{-11}$ атм и ниже принято называть слабоокислительным. Также как и в окислительной дефосфорации фосфор переходит в шлак в виде ионов P^{+5} но при меньшем окислении хрома.

Восстановительная дефосфорация протекает при парциальном давлении кислорода $P_{O_2} = 10^{-18}$ атм. и ниже. При этом фосфор переходит в шлак в виде фосфидов кальция, имеющий степень окисления P^{-3} .

Совершенно иные результаты получены в работе [43]. Авторы исследовали влияние шлаковой системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ на хромсодержащие расплавы с содержанием хрома соответственно 8, 17 и 28 %. Для определения влияния CaF_2 на процесс дефосфорации шлаковую смесь вдували в металл через фурму и изменяли соотношение компонентов шлаковой системы $\text{CaO}/\text{CaF}_2 = 7/3; 6/4; 5/5; 4/6$. Степень дефосфорации в данном случае достигла 49 % при кратности шлака порядка 7 %. В данной работе наоборот, наблюдается достаточная дефосфорация сплава с содержанием Cr до 30 %, при этом окислительный потенциал находится на уровне $\lg P_{\text{O}_2} \approx -13$ и потери хрома составили менее, чем 0,5 %.

В работе [44] авторы исследовали шлаки на основе $\text{BaO} - \text{MnO}$ и их влияние на удаление фосфора из расплава, содержащего от 16 до 31 % хрома.

Коэффициент распределения L_p значительно увеличивается при увеличении содержания BaO в шлаке до 500 - 800 единиц. При этом парциальное давление кислорода, зафиксированное в исследуемой системе, составило $P_{\text{O}_2} \approx 2,8 \cdot 10^{-12}$ атм.

В работе [45] авторы изучали дефосфорацию стали при обработке металлическим кальцием и карбидом кальция. Дефосфорация металлическим кальцием протекает по следующей реакции:



При обработке расплава первые 10 минут наблюдалось значительное снижение фосфора (с 0,05 - 0,04 % до 0,015 - 0,02%) в зависимости от температуры. Дефосфорация протекает эффективнее при более низких температурах процесса (при температурах меньше точки

кипения кальция). Степень дефосфорации увеличивается при увеличении количества кальция. При добавлении 1% кальция степень дефосфорации составляет более 65 %, при 2 % - более 80 %.

Эксперименты по изучению влияния содержания углерода в металле на степень дефосфюрации металлическим кальцием и флюсами системы CaC_2 - CaF_2 показали, что при повышении активности углерода степень дефосфорации понижается [46]. При использовании металлического кальция степень дефосфорации снизилась с 71 % до 50 % при повышении активности углерода с 0,01 до 0,6. При обработке расплава флюсом CaC_2 при активности углерода 0,01 - 0,3 степень дефосфорации достигла 33 - 36 %, при дальнейшем повышении активности углерода степень дефосфорации понижалась, а при $a_c = 1$ процесс дефосфорации практически прекратился. При обработке стали флюсами CaC_2 – 10 % CaF_2 максимальная степень дефосфорации 60 % была достигнута при $a_c = 0,4 - 0,5$, а при использовании флюса CaC_2 – 80 % CaF_2 дефосфорация протекала и при $a_c = 1$.

Лабораторные и промышленные эксперименты по определению степени использования карбида кальция показали, что чем ниже содержание углерода в металле, тем более плотно происходит распад CaC_2 и выше эффективность его использования при дефосфорации. Максимальное использование CaC_2 при рафинировании металла не должно превышать 10 % [47].

Многие исследователи отметили, что РЗМ снижают содержание фосфора в расплаве. Но, не представлен механизм дефосфорации, нет четных рекомендации по технологическим параметрам процесса.

В работе [48] определены термодинамические данные соединения РЗМ с фосфором. В этой работе исследовали процесс дефосфорации

сплава феррохрома и получили степень дефосфорации около 30 % при добавке 1 % мишметалла.

РЗМ имеют большие практические преимущества по сравнению с флюсами на основе кальция для процесса дефосфорации. При использовании РЗМ и их флюсов происходит процесс дефосфорации без увеличения содержания углерода в металле, таким образом отпадает необходимость в процессе обезуглероживания, что приводит к уменьшению времени обработки металла.

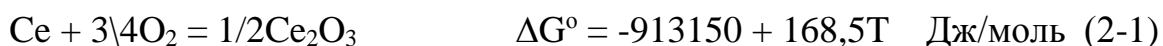
Задачи работы:

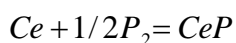
- 1- Теоретический анализ процессов десульфурации хромистого расплава при использовании РЗМ и их оксидов в качестве рафинирующих материалов с определением образуемых неметаллических включений.
- 2- Теоретический анализ процессов дефосфорации хромистого расплава при использовании РЗМ и их оксидов.
- 3- Проведение лабораторных экспериментов для определения влияющих параметров рафинирования хромистых сталей.
- 4- Определение оптимальных параметров для получения максимальной степени десульфурации и дефосфорации металла.
- 5- Анализ и разработка механизмов дефосфорации и десульфурации хромистых расплавов при использовании в рафинирующих смесях РЗМ и их оксиды.
- 6- Оценка технологических параметров и экономических показателей процесса рафинирования хромистых расплавов при использовании различных рафинировочных материалов.

2. Термодинамический анализ процессов рафинирования хромистых сталей с использованием РЗМ

2.1. Термодинамическая оценка взаимодействия РЗМ с примесями металла

Как известно, редкоземельные металлы весьма активно взаимодействуют с такими вредными примесями как кислород, сера, и фосфор. Однако в каждом конкретном случае взаимодействие между этими элементами в расплаве протекает с большим или меньшим эффектом. При чем, особенно важно подготовить расплав таким образом, чтобы редкоземельные металлы были целенаправленно использованы на взаимодействие с конкурентами примесными элементами. Исходя из того, что РЗМ имеют высокое сродство к кислороду, окисленность системы можно считать определяющим параметром, контролирующим дальнейшее взаимодействие этих элементов с фосфором и серой. В связи с чем термодинамический анализ процессов взаимодействия РЗМ с примесями позволяет определить образование наиболее предпочтительных соединений РЗМ с примесями расплава в каждом конкретном случае, характеризующем параметры рассматриваемой многофазной системы. Для термодинамического анализа процессов взаимодействия РЗМ с вышеперечисленными элементами запишем соответствующие реакции и их свободные энергии Гиббса (2-1 : 2-5).





$$\Delta G^\circ = -367940,94 + 25,43T \text{ Дж /моль (2-5)}$$

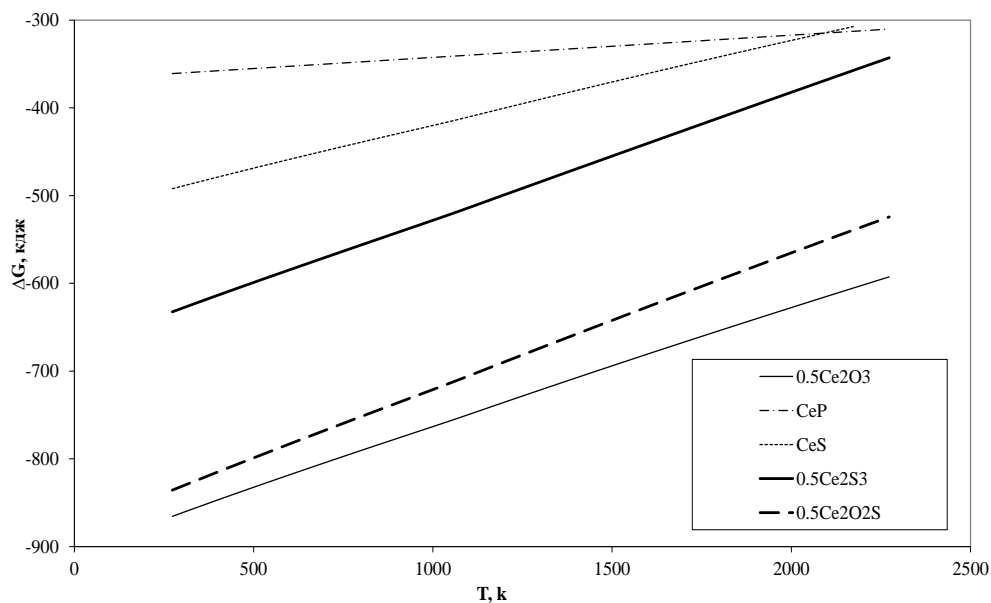


Рисунок 2-1 Термодинамические данные основных соединений при рафинировании стали по использованию РЗМ

На рисунке 2-1 показаны результаты термодинамических расчетов соединений при рафинировании стали с использованием РЗМ. Отмечено, что в первую очередь происходит раскисление, затем образуются оксисульфиды и сульфиды. В конце оформляется фосфид РЗМ. На основании чего следует заключить, что для осуществления процесса дефосфорации при использовании РЗМ, необходимо повысить их расход с учетом их взаимодействия в первую очередь с кислородом и серой. Может быть использован и другой прием, заключающийся в дополнительной присадки, например, более сильного десульфуратора, чем РЗМ. В этом случае создаются более предпочтительные условия для взаимодействия РЗМ с фосфором. Следует также отметить, что при повышении температуры фосфид становится более стабильным, чем сульфиды и оксиды РЗМ. Поэтому увеличение температуры имеет положительный эффект при процессе дефосфорации.

В связи с тем, что окисленность системы считается одним из основных параметров, влияющих на взаимодействие РЗМ с примесями, оценили роль хрома в раскислении стали редкоземельными металлами. Первый сплав содержит 3 % хрома, а второй 15 % хрома при температуре 1600°C.

На рисунке (2-2) показаны результаты термодинамических расчетов раскисления хромистых сталей РЗМ. Следует отметить, что содержание кислорода уменьшается с повышением содержания РЗМ до 0,08 %, дальнейшее увеличение концентрации РЗМ практически не влияет на его раскисляющую способность. Причем, при 15 % хрома в расплаве содержание кислорода в металле выше по сравнению с расплавом с 3 % хрома. Это происходит из-за отрицательных параметров взаимодействия хрома и церия на кислород, и положительных параметров влияния хрома на церий, который препятствует усвоению РЗМ в расплаве, что усложняет процесс рафинирования.

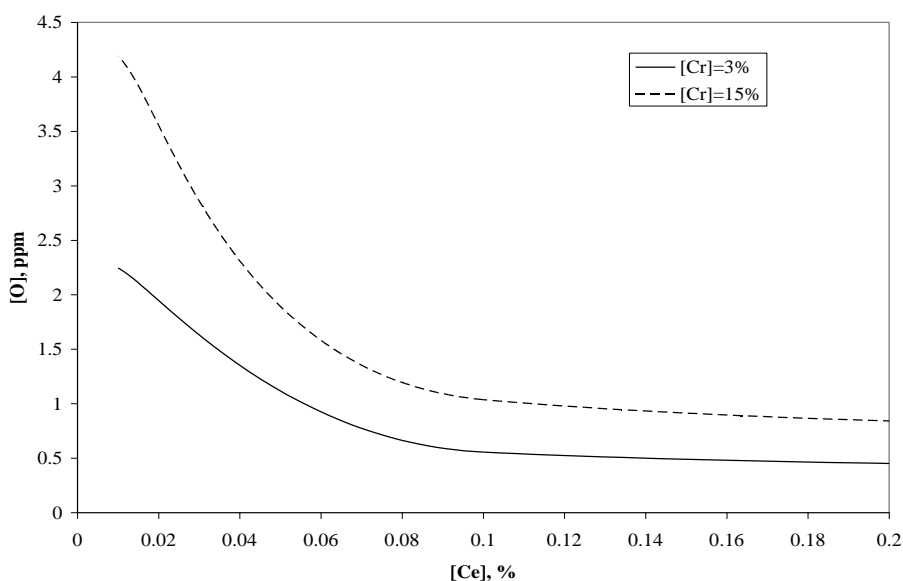


Рисунок 2-2 Влияние церия на содержание кислорода в сплавах с 3 и 15 %, хрома при температуре 1600°C

2.2. Десульфурация хромистой стали РЗМ

2.2.1 Термодинамические особенности десульфурации расплава при обработке металла РЗМ

Чтобы определить роль РЗМ в процессе десульфурации, необходимо изучить термодинамические характеристики соответствующих реакций. Далее приведен термодинамический анализ образования ряда сульфидов церия, а именно (CeS), (CeS₂), (Ce₂S₃), (Ce₃S₄). Энергии Гиббса соответствующих соединений взяты из работы [49].



$$\Delta G^\circ = -370930 + 142,42T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\lg K = 19372,6/T - 7,44$$

$$K = \frac{a_{\text{CeS}}}{a_{\text{Ce}} * a_{[\text{S}]}}$$



$$\Delta G^\circ = -528110 + 249,54T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\lg K = 27581,66/T - 13,03$$

$$K = \frac{a_{\text{CeS}_2}}{a_{\text{Ce}} * a_{[\text{S}]}^2}$$



$$\Delta G^\circ = -1014618 + 390,86T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\lg K = 52990,57/T - 20,41$$

$$K = \frac{a_{\text{Ce}_2\text{S}_3}}{a_{\text{Ce}}^2 * a_{[\text{S}]}^3}$$



$$\Delta G^0 = -1390900 + 533,18T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\lg K = 72642,7/T - 27,85$$

$$K = \frac{a_{Ce_3S_4}}{a_{Ce}^3 * a_{[S]}^4}$$

При изучении продуктов десульфурации было установлено наличие сульфидных включений трёх типов, которые на основании рентгенологического и металлографического анализов классифицированы как Ce_2S_3 , Ce_3S_4 , и CeS . По мере повышения количества введенного церия или других РЗМ состав сульфидов изменялся в направлении повышения отношения Me/S . Однако, в большинстве образцов был обнаружен полуторный сульфид Ce_2S_3 , который при определении константы реакции был принят в качестве продукта десульфурации (что согласуется с данными работы [50]).

На рисунке 2-3 показано влияние доли церия в металле на содержание и форму серы в стали при 1500°C . При этом сульфид церия (Ce_2S_3) будет стабильным до содержания церия около 0,17 % в металле, выше этой концентрации он переходит в сульфид церия (CeS).

Приведенные на рисунке 2-3 данные свидетельствуют о том, что CeS_2 может образоваться при весьма высоком содержании серы в расплаве, что является не принципиальным для исследуемой схемы.

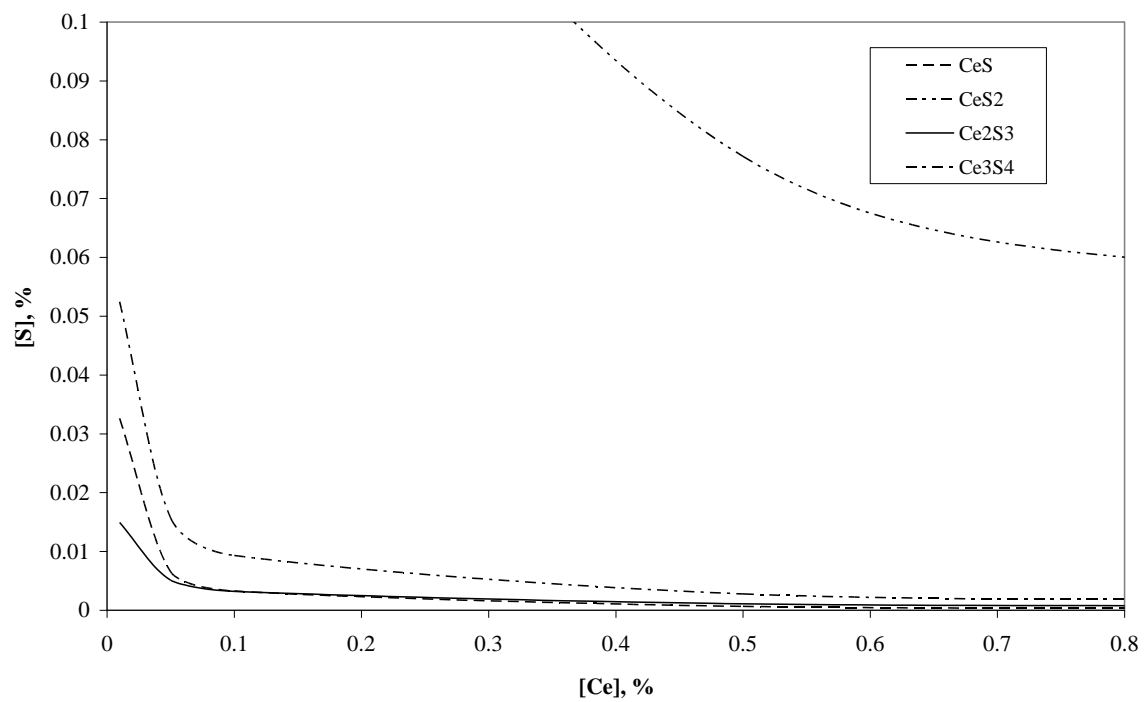


Рисунок 2-3 Влияние доли церия в металле на содержание и форму серы в стали при 1500°C

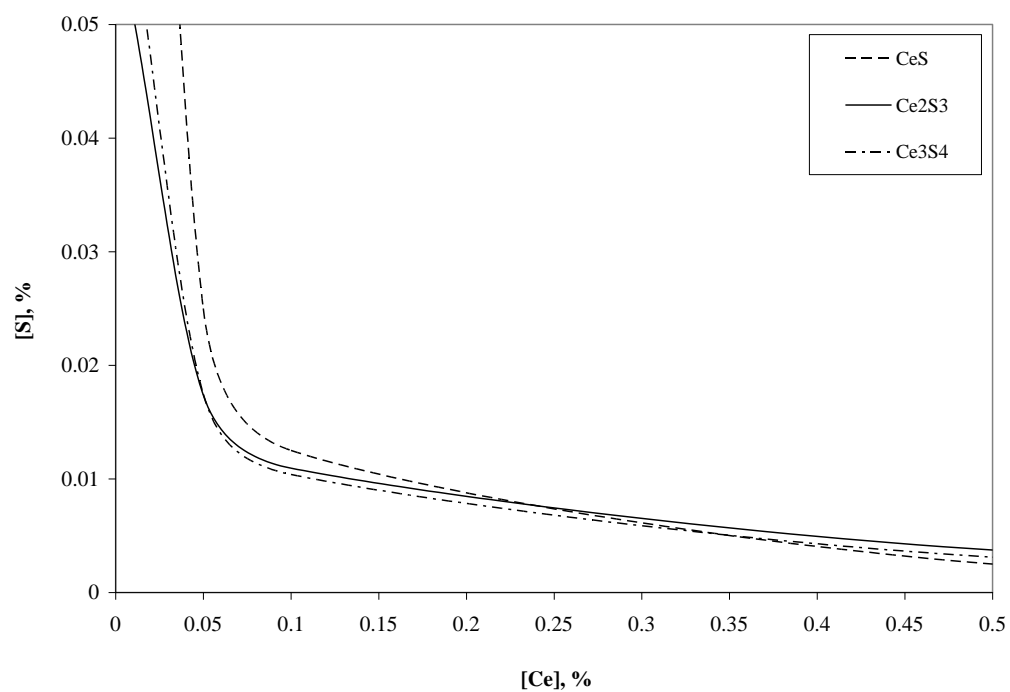


Рисунок 2-4 Влияние доли церия в металле на содержание и форму серы в стали при 1600°C

На рисунке 2-4 показано влияние доли церия в металле на содержание серы в стали и форму сульфида при 1600°C. При этом сульфид серы (Ce_2S_3) будет стабильным до содержания церия в металле около 0,21 %. При этом могут образоваться и другие сульфиды также как (Ce_3S_4), (CeS). Но выше этой концентрации церия (0,212 %) в металле они переходят в сульфид церия (CeS).

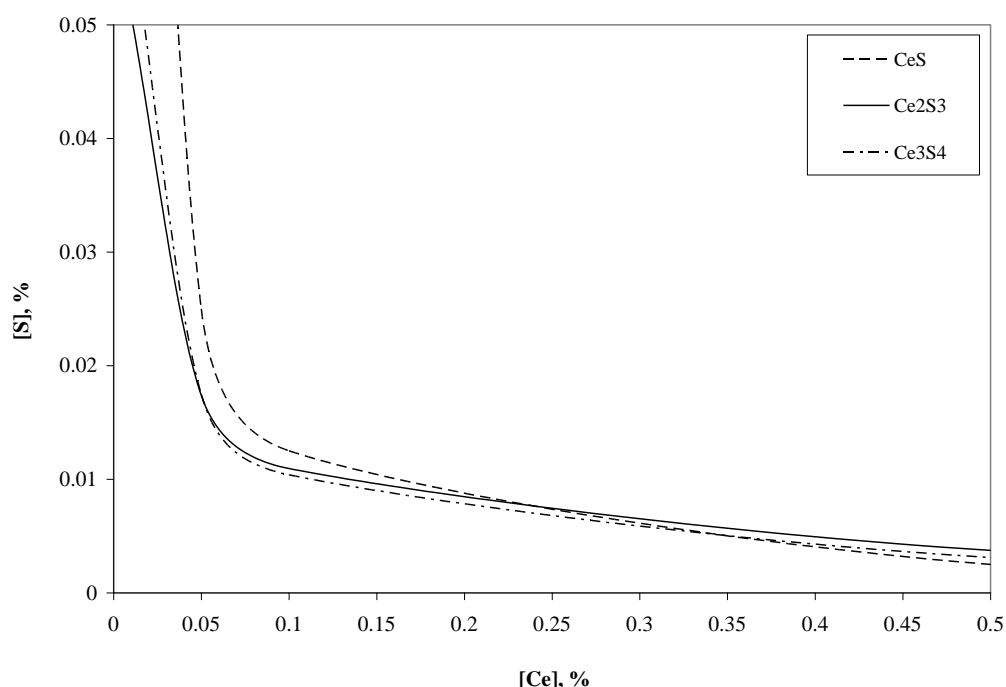


Рисунок 2-5 Влияние доли церия в металле на содержание и форму серы в стали при 1700°C

На рисунке 2-5 показано влияние доли церия в металле на содержание и форму серы в стали при 1700°C. При этом сульфид церия (Ce_3S_4) будет самым стабильным с 0,242 % до 0,425 % содержания церия в металле. Выше этого он переходит в сульфид церия (CeS).

Таким образом, как видно из результатов термодинамических расчетов (рисунки 2-3; 2-4; 2-5), могут образовываться различные сульфиды церия. При этом в зависимости от температуры переход от

основной определяющий формы сульфида в другую происходит при различном содержании церия в расплаве.

С увеличением содержания церия в металле образующиеся сульфиды имеют наибольшее отношение церия к сере. Поэтому самой стабильной формой сульфида является (CeS).

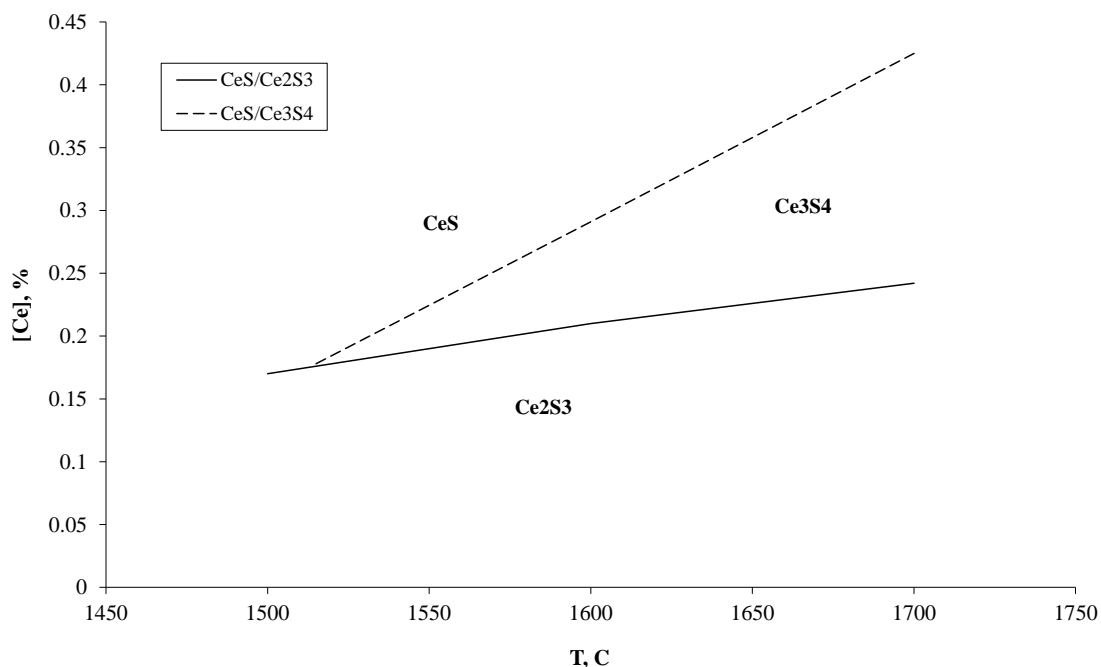


Рисунок 2-6 Влияние температуры и содержания церия на форму образующихся сульфидов церия

На рисунке 2-6 показано влияние температуры и содержания церия на форму образующихся сульфидов церия. Видно, что при низких температурах и содержании церия наиболее представительным сульфидом может быть Ce_2S_3 . С увеличением температуры и содержания церия образуются другие сульфиды. Но при высоких температурах и высоком содержании церия в металле самым стабильным типом сульфида является CeS.

Для изучения условий образования оксисульфидов воспользовались выражением (2-10). Результат расчетов, характеризующих влияние содержания кислорода в металле на долю серы в стали, представлен на рисунке (2-7)



$$\Delta G = -1299700 + 398,5T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\lg K = 67879,58/T - 20,81$$

$$K = \frac{a_{\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}}}{a_{\text{Ce}}^2 * a_{[\text{O}]}^2 * a_{[\text{S}]}}$$

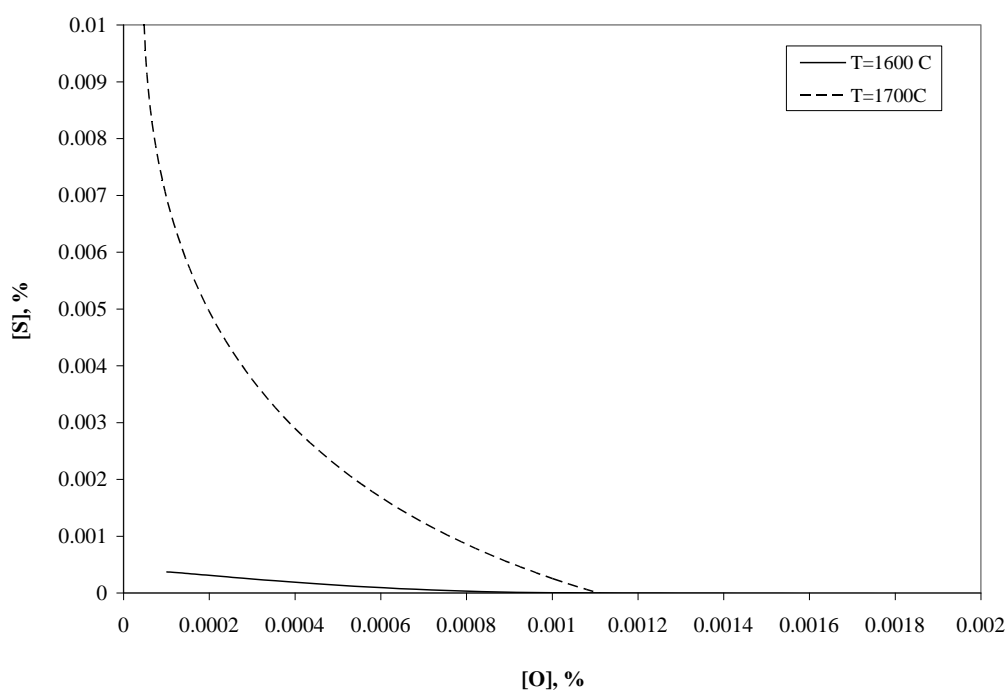


Рисунок 2-7 Влияние доли кислорода в металле на содержание серы в стали при содержании $[\text{Ce}] = 0,01\%$

На рисунке 2-7 показаны результаты термодинамического анализа влияния кислорода на содержание серы в металле при образовании оксисульфидов. Отмечено, что температура отрицательно влияет на

образование оксисульфидов. Образование оксисульфидов характеризуется высокой энтропией.

2.2.2 Термодинамический анализ процесса десульфурации расплава шлаками, содержащими оксиды РЗМ

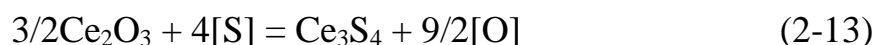
Чтобы оценить возможность осуществления процесса десульфурации с использованием оксидов РЗМ, необходимо провести термодинамический анализ ряда основных реакций, описывающих переход серы в шлак. Как известно, продуктами этого процесса могут быть (CeS), (CeS₂), (Ce₂S₃) и другие.



$$\Delta G^\circ = 585440 - 131,83T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\lg K = -30575,84/T + 6,89$$

$$[S]_k = ((f_O \cdot [O])^3/K)^{1/2}$$



$$\Delta G^\circ = 600050 - 91,825 T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\lg K = -31338,88/T + 4,8$$

$$[S]_k = ((f_O \cdot [O])^{9/2}/K)^{1/4}$$

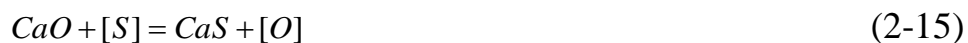


$$\Delta G^\circ = 312682 - 25,81 T \quad \text{дж}$$

$$\lg K = -16330,49/T + 1,35$$

$$K = \frac{a_{Ce_2S_3} \cdot a_{[O]}^3}{a_{Ce_2O_3} \cdot a_{[S]}^3}$$

$$[S]_k = ((f_O \cdot [O])^3/K)^{1/3}$$



$$\Delta G^{\circ} = 53100 + 3,03T \quad \text{дж}$$

$$\lg K = -2773,26/T - 0,158$$

$$K = \frac{a_{CaS} \cdot a_{[O]}}{a_{CaO} \cdot a_{[S]}}$$

$$\frac{(S)}{[S]} = \frac{K}{X_{[O]}}$$

$$[S]_k = (f_o \cdot [O])/K$$

На рисунке 2-8 показано влияние доли кислорода в металле на содержание и форму серы при десульфурации стали шлаками, содержащими оксиды РЗМ, при температуре 1500°C.

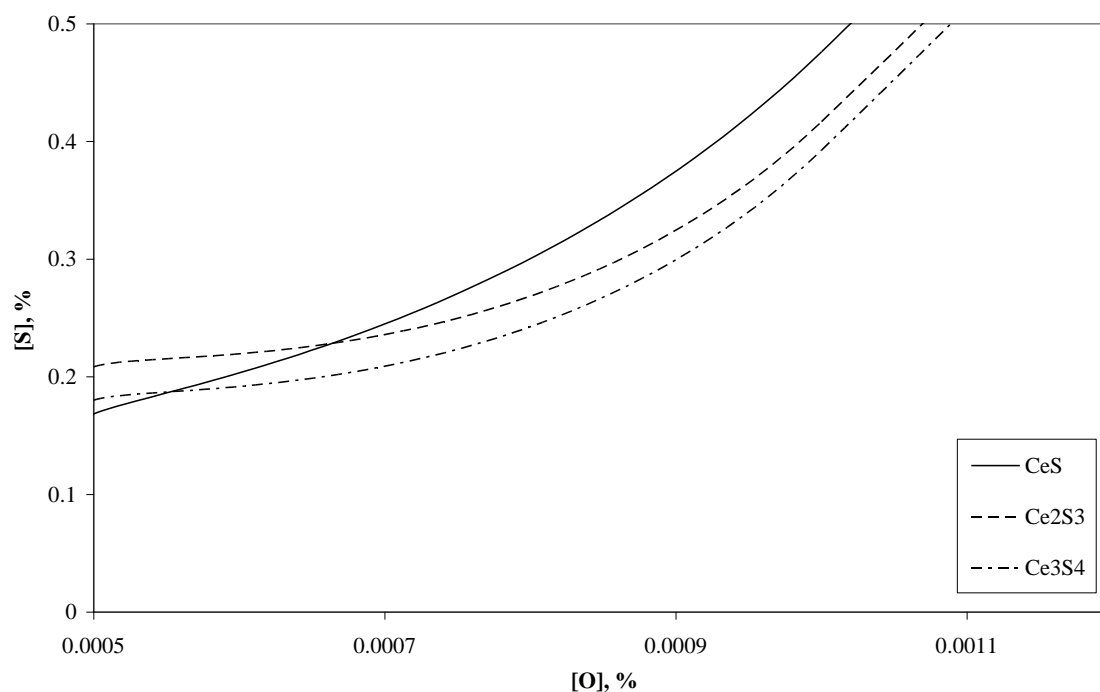


Рисунок 2-8 Влияние доли кислорода в металле на содержание и форму серы в стали при 1500°C

При температуре 1500°C и кислорода в металле менее 6 ppm, наиболее стабильной формой сульфида, исходя из термодинамического анализа их образования, долже быть сульфид (CeS). При более высокой окисленности системы в начале преобладают сульфиды (Ce₃S₄) и далее (Ce₂S₃).

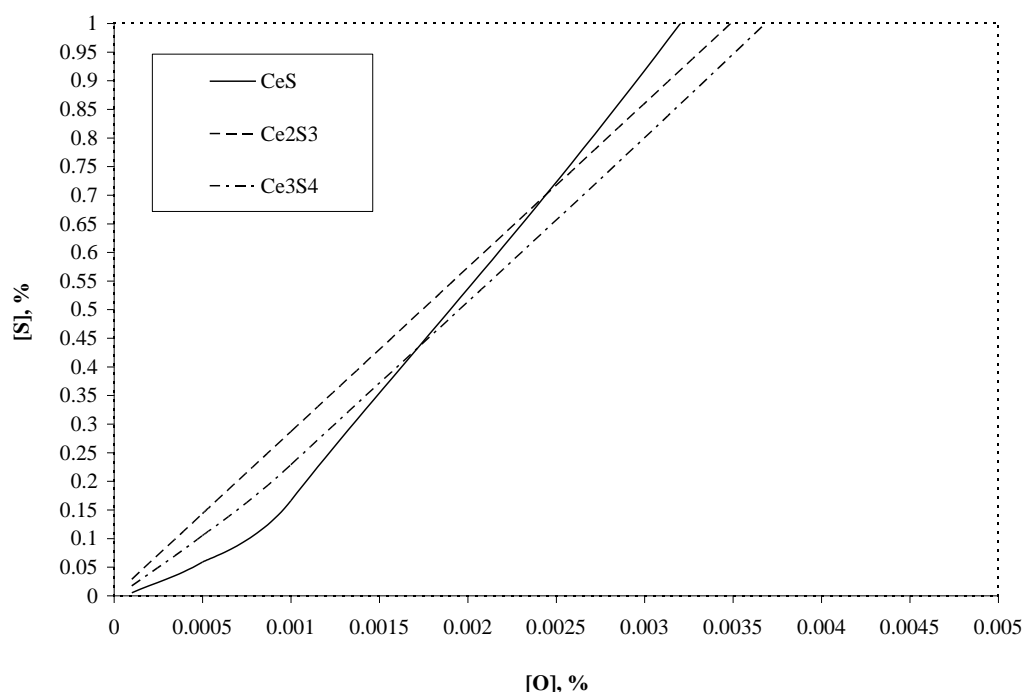


Рисунок 2-9 Влияние доли кислорода в металле на содержание и форму серы в стали при 1600°C

А при температуре 1600°C и содержании кислорода в металле менее 17 ppm, наиболее стабильной формой сульфида, исходя из термодинамического анализа их образования, долже быть сульфид (CeS). При более высокой окисленности системы в начале преобладают сульфиды (Ce₃S₄) и далее (Ce₂S₃).

На рисунке 2-10 при температуре 1700°C самая стабильная форма сульфида будет Ce₂S₃ при содержании кислорода выше 68*10⁻⁴ % (68 ppm), при снижении кислорода - Ce₃S₄, при содержании кислорода ниже 17*10⁻⁴ % (17 ppm) CeS более стабилен. Это означает, что с повышением

температуры металла сульфид церия (CeS) становится более стабильным при повышенной окисленности системы. Для анализируемой системы при температуре 1500°C , $[\text{O}]$ должно быть менее 6 ppm, при температуре 1700°C , $[\text{O}]$ должно быть менее 17 ppm.

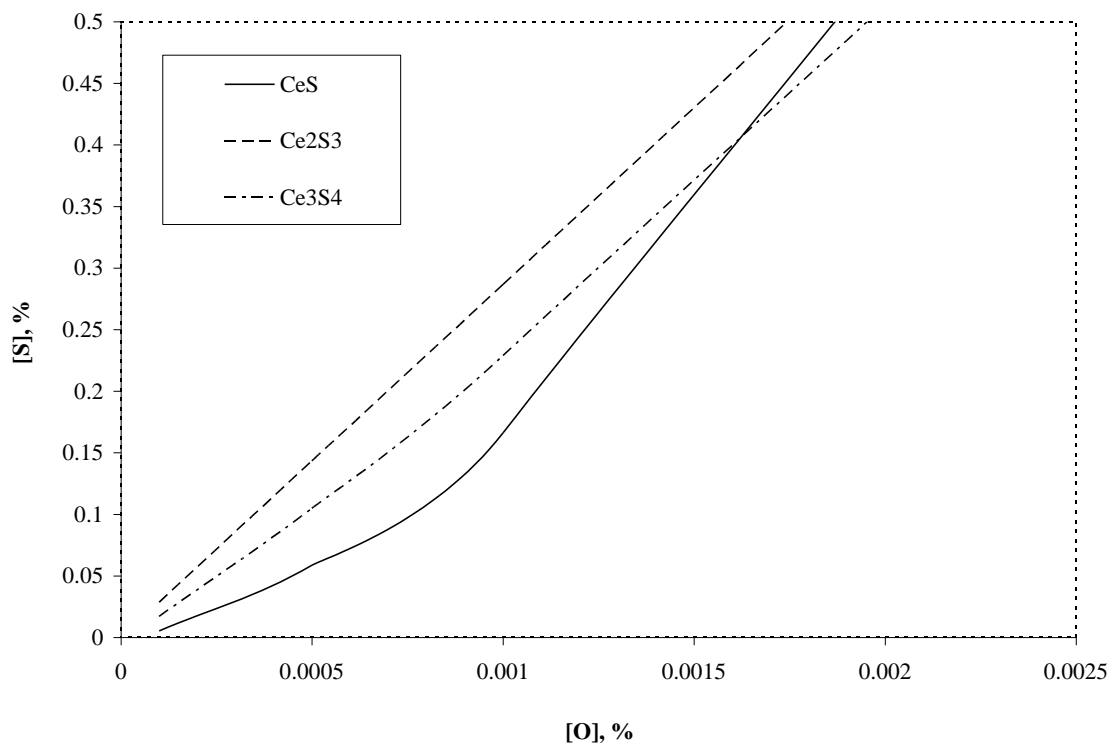


Рисунок 2-10 Влияние доли кислорода в металле на содержание и форму серы в стали при 1700°C

На рисунке 2-11 показано влияние температуры и содержания кислорода в металле на форму образующихся сульфидов. Видно, что с повышением температуры и содержания кислорода в металле, увеличивается доля сульфида серы (CeS).

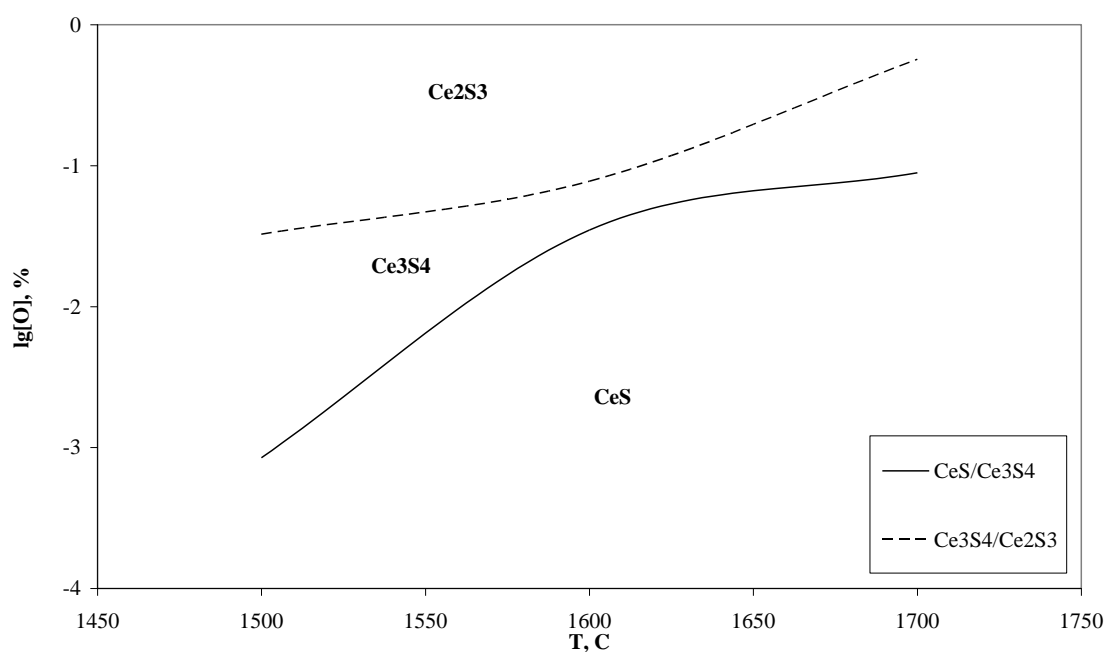


Рисунок 2-11 Влияние температуры и содержания кислорода в металле на форму образующихся сульфидов

Изучая процесс десульфурации, оценивая его термодинамические возможности при использовании различных десульфураторов, как правило активность продуктов реакций принимают равной единице. Очень часто этого бывает достаточно для качественной оценки десульфурующей способности анализируемых рафинировочных смесей или элементов. В данной работе сделана попытка оценить на сколько корректно такое допущение. В качестве индикатора выбрано конечное содержание серы, полученное после ввода десульфуратора и установления в системе равновесия. Расчеты выполнены для различных активностей продуктов реакции (сульфидов церия) от 0,1 до 1,0, равновесное содержание кислорода в расплаве изменяли от 0,5 - 0,6 ppm до 2 ppm. Результаты расчетов, представлены на рис 2-12 : 2-14. Полученные данные свидетельствуют о том, что при окисленности расплава, выраженной в виде растворенного кислорода в металле, менее

1 ppm расчетные содержания конечной концентрации серы в металле близки к точности анализа их отличие составляет 5 - 20 ppm. Однако при большей окисленности системы, при концентрации кислорода в металле более 1 ppm, что как правило отвечает реальным процессам, принимать для термодинамической оценки процесса активность продуктов десульфурации равной единице не достаточно обосновано. Уже при концентрации кислорода например 1,2 ppm и температуре 1600 С, а активность $\text{CeS} = 1$ - равновесие конечное содержание серы составляет 0,01 %, при $a_{\text{CeS}} = 0,1$ равновесие концентрации серы 0,004 %, различие составляет 60 и более ppm. Такое различие в полученных результатах может говорить о том, что при термодинамической оценке процесса десульфурации весьма важно правильно принять допущения. В противном случае теоретические расчеты могут весьма отличаться от экспериментальных - фактических результатов.

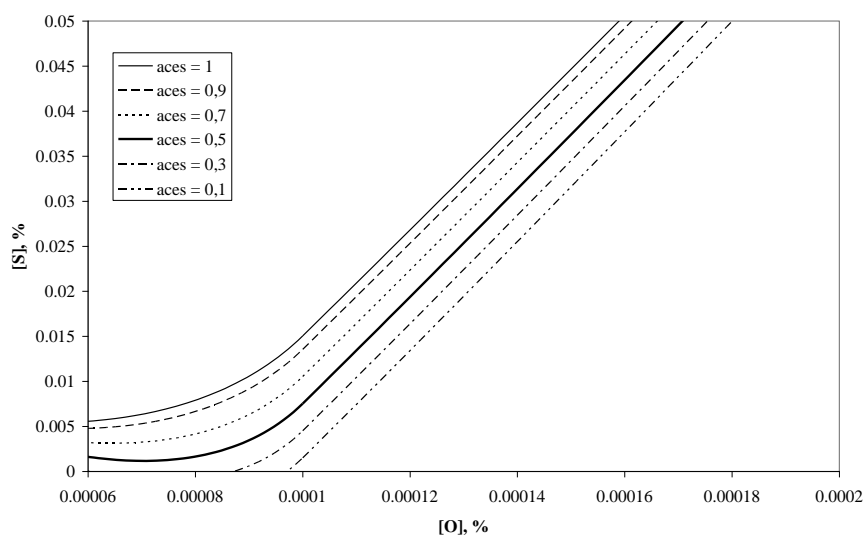


Рисунок 2-12 Влияние содержания кислорода на равноценную конечную концентрацию серы при температуре 1500°C и различных значениях активности сульфида церия

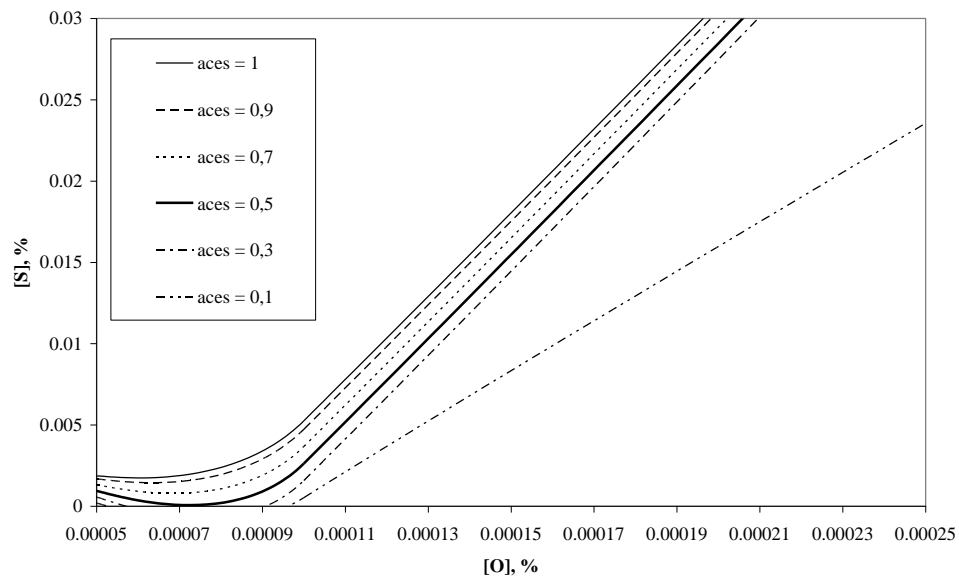


Рисунок 2-13 Влияние содержания кислорода на равноценную конечную концентрацию серы при температуре 1600°C и различных значениях активности сульфида церия

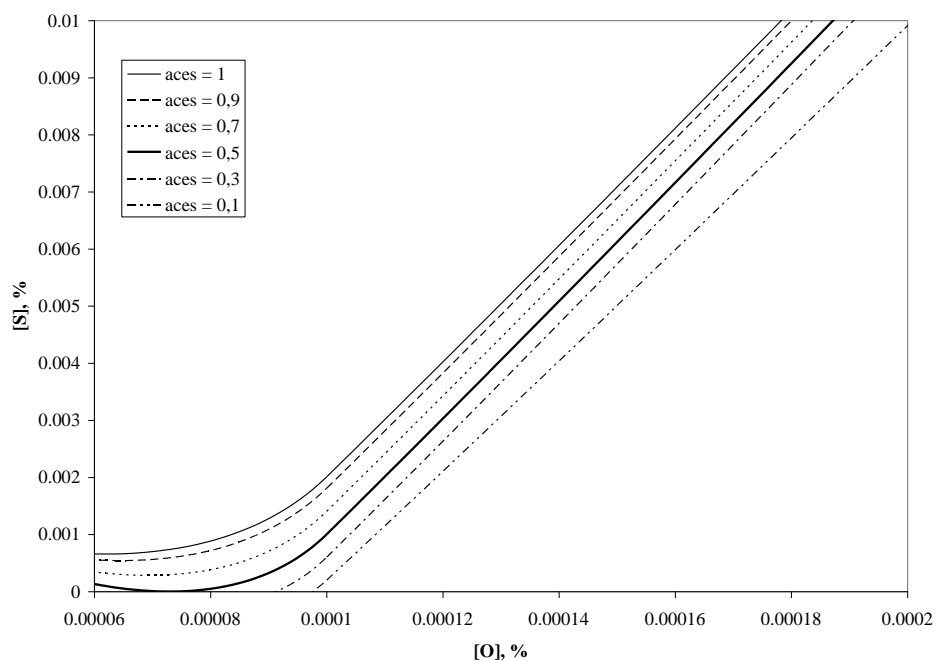


Рисунок 2-14 Влияние содержания кислорода на равноценную конечную концентрацию серы при температуре 1700°C и различных значениях активности сульфида церия

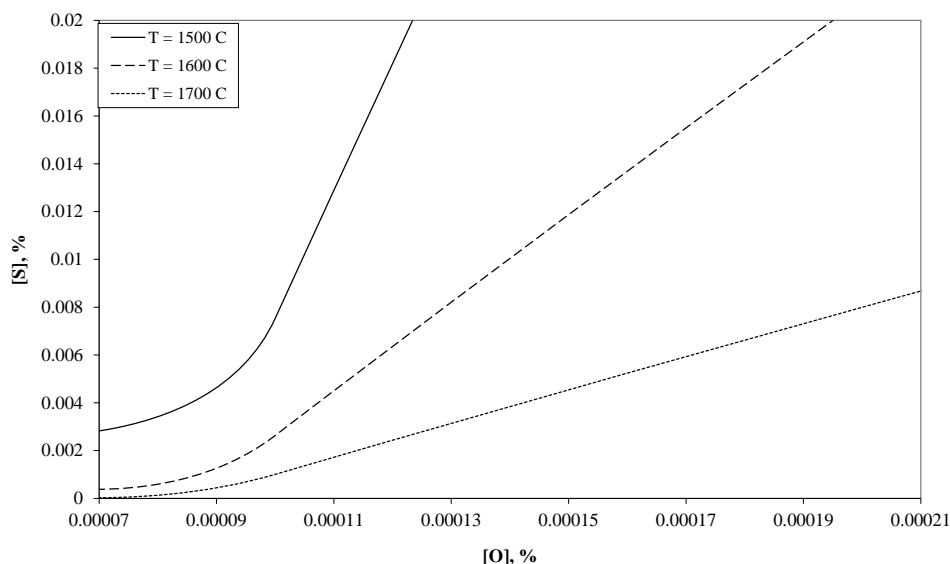


Рисунок 2-15 Влияние содержания кислорода на равноценную конечную концентрацию серы при различных температурах и активности сульфида церия = 0,5

На рисунке 2-15 показано влияние температуры на содержание серы в зависимости от содержания кислорода при активности сульфида церия $a_{\text{CeS}} = 0,5$. Видно, что при повышении температуры уменьшается равновесная конечная концентрация серы в металле. При содержании кислорода выше 0,0001 %, разница между конечными равновесными концентрациями серы при температурах 1500, 1600 и 1700°C увеличивается с повышением температуры.

При изучении процесса десульфурации хромистых сталей мишметаллом и оксидами РЗМ рассчитали свободные энергии Гиббса процесса десульфурации с использованием выражений (2-16), (2-17), (2-18) в зависимости от конечных концентраций элементов в стали, полученных из экспериментальных данных. Для этого воспользовались результатами химического анализа (опытных плавок - лабораторных экспериментов, которые подробно описаны в главе 3), при этом проведено сравнение с энергией Гиббса реакции десульфурации, когда в качестве рафинирующего элемента принят кальций.

$$[R]_1 \% + [S]_1 \% = RS; \quad (2-16)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K, \quad (2-17)$$

где K – константа равновесия реакции (2-16).

$$K = (a_{RS}) / (a_{[R]} \cdot a_{[S]}). \quad (2-18)$$

Активности $a_{[R]}$ и $a_{[S]}$ вычисляются по формулам:

$$a_{[R]} = [\% R] \cdot f_{[R]};$$

$$a_{[S]} = [\% S] \cdot f_{[S]},$$

где $[R] = [Ce]$ или $[Ca]$, %;

$[S]$ - содержание серы в металле, %;

$f_{[R]}$ - коэффициент активности десульфуратора R ;

$f_{[S]}$ - коэффициент активности серы.

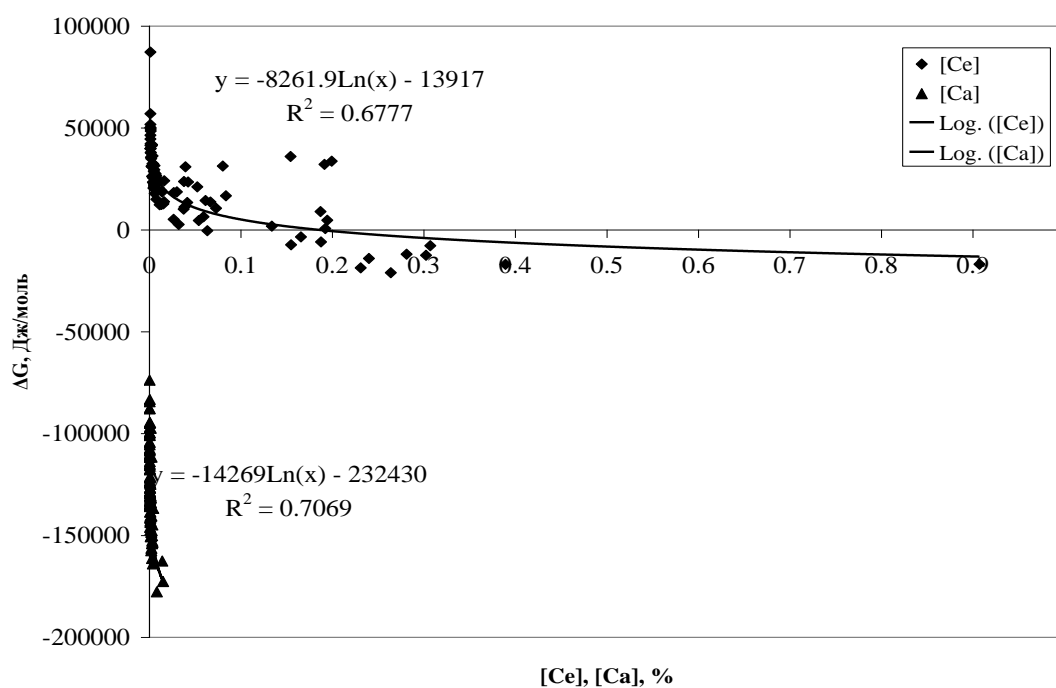


Рисунок 2-16 Влияние содержания церия и кальция на свободную энергию реакций десульфурации хромистых сталей церием или кальцием

Из рисунка 2-16 видно, что десульфурация стали кальцием отвечает более отрицательным значениям ΔG по сравнению с использованием церия. Однако, десульфурация с использованием церия протекает лучше, так как парциальное давление паров кальция больше парциального давления паров церия, и кальций уходит из металла в газовую фазу.

На рисунке 2-17 показаны расчетные значения парциальных давлений металлов, используемых при рафинировании стали, полученные из выражений (2-19), (2-20) и (2-21). Видно что, упругость паров церия имеет наименьшее значение.

$$\lg P_{Ca} = -8920 \cdot T^{-1} - 1,39 \cdot \lg T + 12,45 \quad \text{mmHg} \quad (2-19)[51]$$

$$\lg P_{Ce} = -20304 \cdot T^{-1} + 8,207 \quad \text{mmHg} \quad (2-20)[52]$$

$$\lg P_{Mg} = -7550 \cdot T^{-1} - 1,41 \cdot \lg T + 12,79 \quad \text{mmHg} \quad (2-21)[53]$$

Это подтверждает, то, что церий легче сохранить чем магний и кальций. Для сохранения указанных элементов в расплаве их необходимо достаточно глубоко вводить в металл; в этом случае ферростатическое давление металла и шлака позволяет хотя бы частично решить эту задачу. Можно оценить примерно на какую гулбину следует вводить элементы; например, кальций и церий, чтобы сохранить их в расплаве на уровне 0,005 %.

Для расчета высоты слоя металла содержащего рафинирующие элементы, при разных температурах использовали выражение (2-22)

$$H = (P_m - P_{atm}) / (\rho_{сталь} \cdot g) \quad \text{м.} \quad (2-22)$$

где H – высота слоя металла, содержащегося рафинирующие элементы.

P_m - парциальное давление рафинирующих элементы, Па;

P_{atm} - давление атмосферы, Па;

$\rho_{сталь}$ - плотность стали, Кг/м³;

g – ускорение свободного падения, м/с².

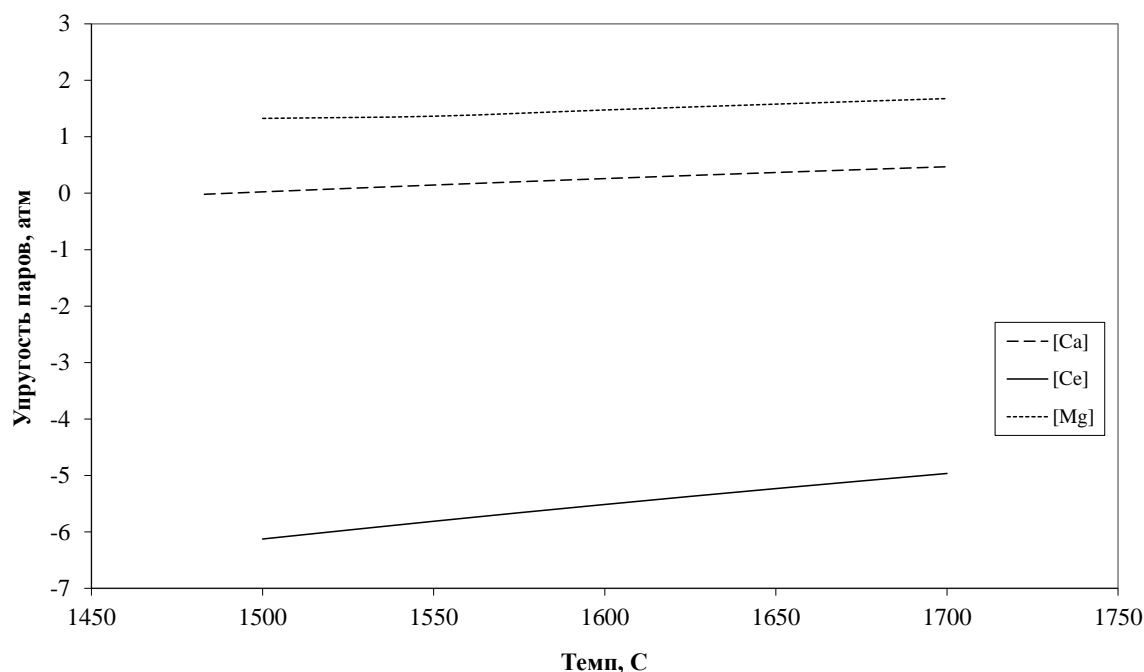


Рисунок 2-17 Парциальное давление металлов, используемых при рафинировании стали

Как видно из данных рис. 2-18 с увеличением температуры расплава глубина погружения кальция должна быть существенно больше чем глубина ввода церия для уменьшения их потерь за счет испарения (кипения). Например при температуре 1600°С, кальций будет защищен от испарения ферростатическим давлением металлического расплава высотой 1 м, при 1700°С требует высота металла около 2,5 - 3,0 м.

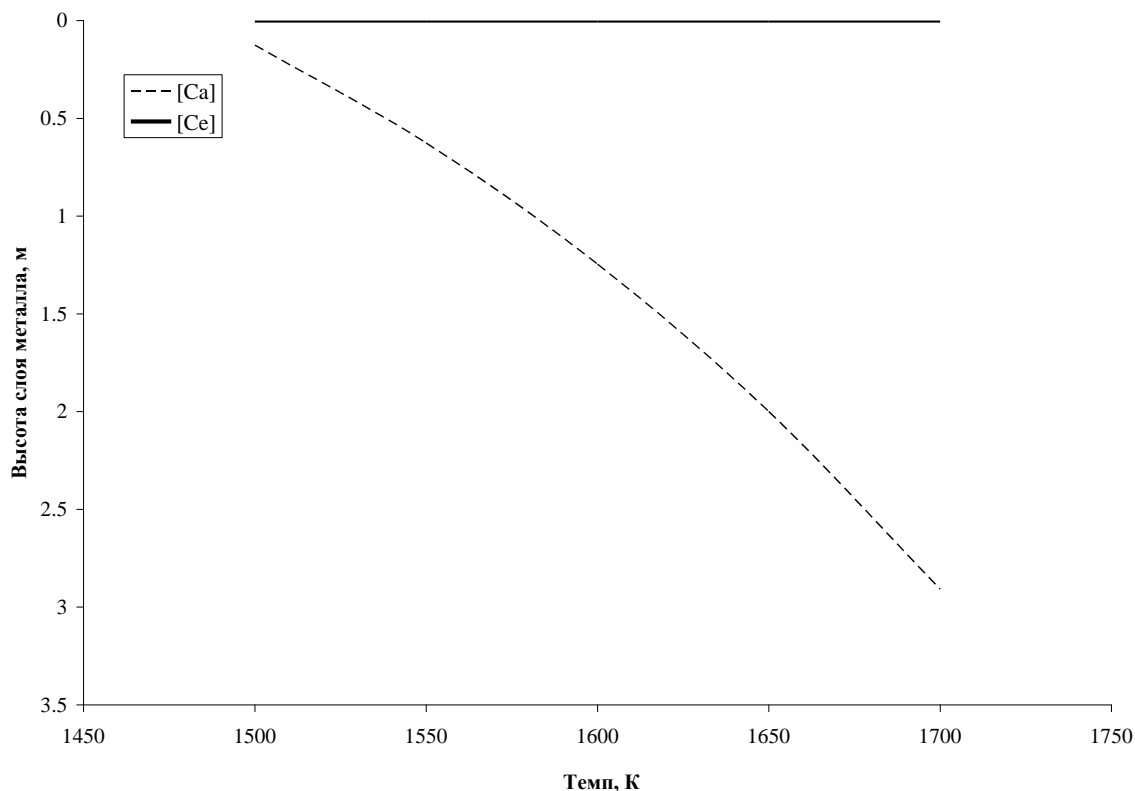


Рисунок 2-18 Высота слоя металла, сохраняющая рафинирующие элементы

2.3. Дефосфорация хромистой стали РЗМ и оксидами РЗМ

2.3.1. Термодинамический анализ дефосфорации стали РЗМ

Обычно дефосфорация стали происходит в окислительных условиях, но при высоких содержаниях легирующих элементов, имеющих высокое сродство с кислородом, этот способ не применим, так как в окислительных условиях легирующие элементы переходят в шлак. Дефосфорацию высоколегированных расплавов, в том числе высокохромистых, необходимо осуществлять в восстановительных условиях либо слабо окислительных. Основная задача при осуществлении дефосфорации в таких условиях для исследуемых сплавов - сохранить хром. Фосфор уходит из металла в форме фосфида.

Дефосфорацию в восстановительных условиях с использованием церия можно описать реакцией (2-23). Для сравнения эффективности

этого процесса с ранее представленными, а именно обработка кальцием, запишем и реакцию дефосфорации кальцием (2-24).

В зависимости от величины свободной энергии Гиббса двух реакций (2-23) и (2-24) и содержания дефосфораторов, таких как (Са, Се), в стали при процессе дефосфорации, можно сказать, что дефосфорация стали кальцием эффективнее, чем церием. Но в практике церий является более эффективным дефосфоратором (в зависимости от его свойств: температура кипения и усвоение характеризующее достаточное содержание в расплаве). Для протекания процесса дефосфорации РЗМ или металлическим кальцием, необходимо добавить значительное количество рафинирующего материала. При низком содержании РЗМ или кальция, процесс дефосфорации маловероятен.



$$\Delta G = -153940,94 + 70,53T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\lg K = 8039,89/T - 3,68$$

$$K = \frac{a_{\text{CeP}}}{a_{\text{Ce}} * a_{[\text{P}]}}$$



$$\Delta G = -873140 + 433T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\lg K = 45601,58/T - 22,6$$

$$K = \frac{a_{\text{Ca}_3\text{P}_2} * a_{[\text{O}]}^3}{a_{\text{CaO}}^3 * a_{[\text{P}]}^2}$$

Реакция дефосфорации с учетом образования фосфидов имеет вид:



Изменение энергии Гиббса вычислим по уравнению (2-26)

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K, \quad (2-26)$$

где K – константа равновесия реакции (2-25)

$$K = (a_{RP}) / (a_{[R]} \cdot a_{[P]}). \quad (2-27)$$

Активности $a_{[R]}$ и $a_{[P]}$ вычисляются по формулам:

$$a_{[R]} = [\% R] \cdot f_{[R]};$$

$$a_{[P]} = [\% P] \cdot f_{[P]},$$

где $[R] = [Ce]$ или $[Ca]$;

$[P]$ - содержание фосфора в металле;

$f_{[R]}$ - коэффициент активности элемента R ;

$f_{[P]}$ - коэффициент активности фосфора.

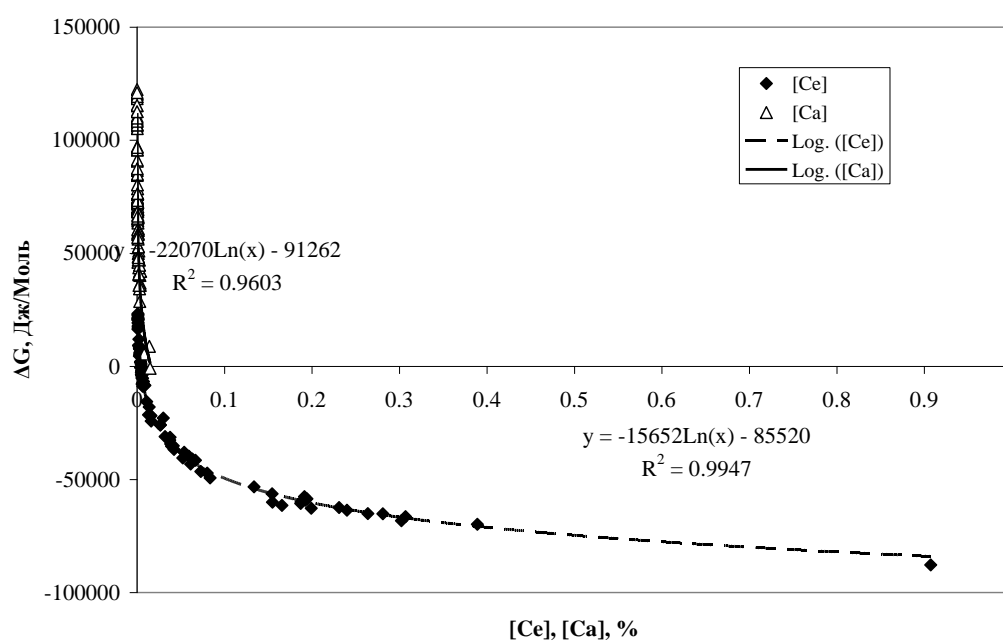


Рисунок 2-19 Влияние содержания церия и кальция на свободную энергию реакции дефосфорации хромистых сталей

Для анализа процесса дефосфорации хромистой стали РЗМ и кальцием воспользовались расчетными значениями энергии Гиббса соответствующих реакций.

Необходимые данные взяты из лабораторных экспериментов, которые подробно описаны в главе 4.

На рисунке 2-19 показана зависимость свободной энергии реакций (2-25) от фактического содержания церия и кальция в металле. Приведенные на рисунке 2-19 результаты свидетельствуют о том, что в сродство церия и кальция к фосфору оказываются близкими и реакции образования фосфидов кальция и церия могут протекать параллельно. При этом следует отметить, что энергии Гиббса образования фосфидов церия более отрицательным при повышении содержания церия в стали. Растворение обоих фосфидов (CeP и Ca_3P_2) в шлаке, взаиморазбавление, снижение активности каждого из фосфидов в металле и за счет этого смещение равновесия реакции дефосфорации вправо, то есть в сторону более полного удаления фосфора из металла в шлак.

2.3.2 Термодинамический анализ влияния состава шлака, содержащего оксида РЗМ, на дефосфорации стали

Для определения возможности осуществления процесса дефосфорации с использованием оксидов РЗМ изучали ниже приведенные реакции с учетом их термодинамических характеристик.:



$$\Delta G^\circ = 1019418,12 - 275,61T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\lg K = -53241,27/T + 14,39$$

$$K = \frac{a_{CeP}^2 * a_{[O]}^3}{a_{Ce_2O_3} * a_{[P]}^2}$$

Конечное содержание фосфора в расплаве может быть рассчитано по следующему выражению

$$[P] = \frac{1}{f_{[P]}} \cdot \sqrt{\frac{a_{[O]}^3}{K}}$$

$$X_{[O]} = \sqrt[3]{K * a_{[P]}^2}$$

Ниже приведен коэффициент распределения фосфора

$$L_P = \frac{(P)}{[P]} = \sqrt{\frac{K}{a_{[O]}^3}} \quad (2-29)$$



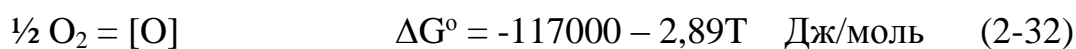
$$\Delta G = 1179900 - 79,97T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\lg K = -61622,77/T + 4,18$$

$$K = \frac{a_{Ca_3P_2} * a_{[O]}^3}{a_{CaO}^3 * a_{[P]}^2}$$

$$[P] = \frac{1}{f_{[P]}} \cdot \sqrt{\frac{a_{[O]}^3}{K}}$$

$$L_P = \frac{(P)}{[P]} = \sqrt{\frac{K}{a_{[O]}^3}} \quad (2-31)$$



$$P_{O_2}^{1/2} = \frac{f_{[P]} \cdot [O]}{K}$$

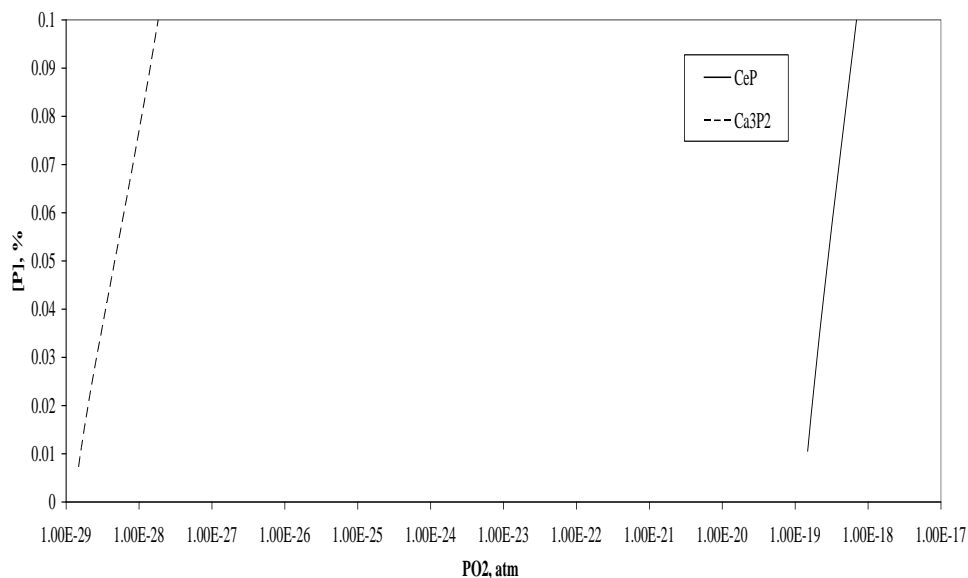


Рисунок 2-19 Содержание фосфора в зависимости от парциального давления кислорода в металле при дефосфорации стали кальцием или церием при температуре 1873 К

На рисунке 2-19 показаны зависимости содержания фосфора в металле от окисленности расплава при дефосфорации стали кальцием и церием при температуре 1873 К. Следует отметить, что процесс дефосфорации в восстановительных условиях при использовании церия может быть осуществлен при условиях менее требовательных по низкой окисленности системы. Эти условия легче обеспечить чем при дефосфорации хромистого расплава кальцием.

Для термодинамического анализа влияния РЗМ и кальция на процесс дефосфорации при окислительных условиях, использовали следующие реакции



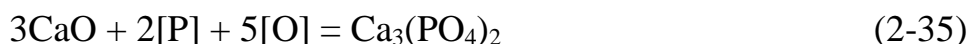
$$\Delta G = -1267100 + 658,45T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\lg K = 66176,98/T - 34,39$$

$$K = \frac{a_{Ca_3PO_4}^2}{a_{Ca_2O_3} \cdot a_{[P]}^2 \cdot a_{[O]}^5}$$

Ниже приведено выражение коэффициента распределения фосфора (L_P) (2-34)

$$L_P = a_{Ca_3PO_4}/a_{[P]} = (K \cdot (f_{[O]} \cdot [O])^5)^{1/2} \quad (2-34)$$



$$\Delta G = -1466100 + 604,75T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\lg K = 76570,17/T - 31,58$$

При использовании оксида кальция - реакции (2-35) можно вывести коэффициент распределения фосфора в виде выражения (2-36)

$$L_P = a_{Ca_3(PO_4)_2}/a_{[P]} = (K \cdot (f_{[O]} \cdot [O])^5)^{1/2} \quad (2-36)$$

На рисунке 2-20 показана зависимость степени дефосфорации (L_P) в зависимости от парциального давления кислорода в металле при дефосфорации стали оксидами кальция и РЗМ в форме фосфатов и фосфидов при температуре 1873 К в окислительных и восстановительных условиях. Отмечено, что результаты процесса дефосфорации в окислительных условиях оксидами кальция и РЗМ близки. При восстановительных условиях процесс дефосфорации пойдет лучше, при использовании оксидов РЗМ, чем при использовании оксида кальция. Поэтому можно сказать, что при восстановительных условиях использование оксидов РЗМ является более технологичным процессом дефосфорации, особенно дефосфорации высоколегированных расплавов. Необходимо также отметить, что для наших сплавов не представляет интереса дефосфорации в окислительных условиях. Так как при этой

окисленности, содержание хрома в металле не будет превышать 0,2 - 0,5 %.

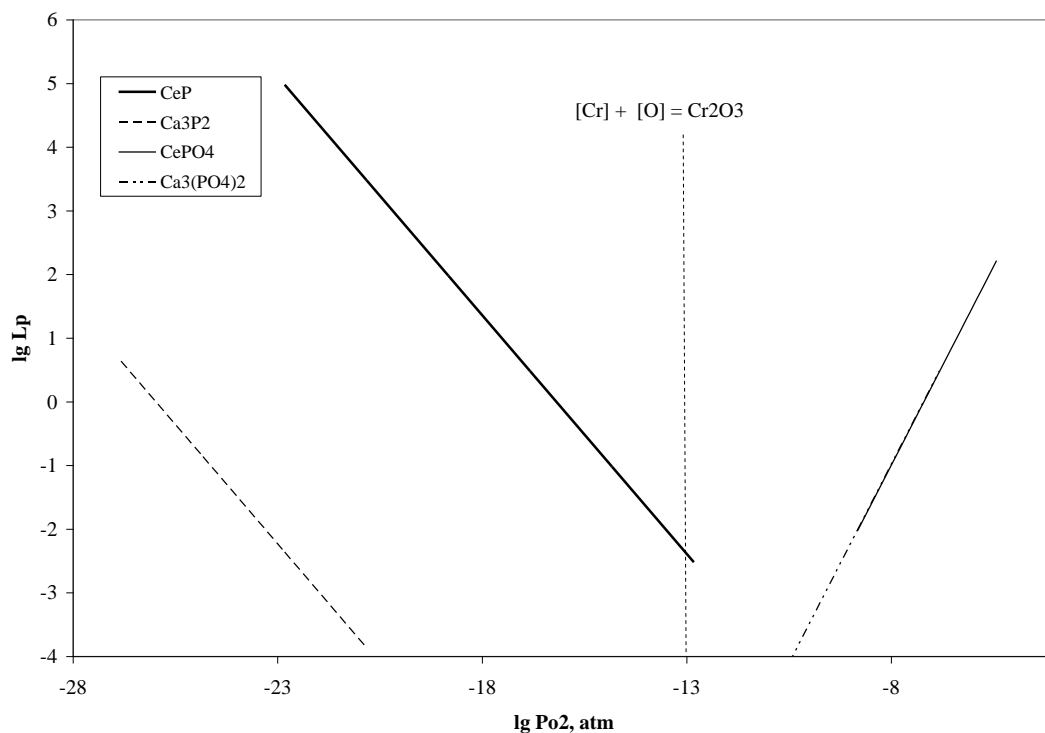


Рисунок 2-20 Степень дефосфорации металла в зависимости от парциального давления кислорода при температуре 1873 К при использовании оксидов кальция или РЗМ

Выводы

1- Теоретический анализ процесса десульфурации с использованием РЗМ или их оксидов подтверждает эффективность использования рафинированных смесей на их основе. При этом в качестве продуктов десульфурации могут образовываться сульфиды различного состава, а именно Ce_2S_3 , Ce_3S_4 , CeS . Форма образующегося сульфида зависит от содержания редкоземельных элементов в расплаве и его окисленности, что взаимосвязно. При менее раскисленном металле создается более предпочтительные условия образования Ce_2S_3 , при более раскисленной системе - CeS .

2- Для рассматриваемых расплавов установлены граничные условия по окисленности системы для более предпочтительного образования конкретного сульфида в случае обработки ванны РЗМ либо их оксидами, а также влияние температуры на их образование.

3- Проведен термодинамический анализ процесса дефосфорации хромистого расплава при обработке металла РЗМ и их оксидами. При этом дана теоретическая оценка этого процесса. Полученные данные свидетельствует о возможности дефосфорации хромистого расплава рафинировочными смесями, содержащими РЗМ или их оксиды, при низкой окисленности расплава, в восстановительных условиях практически исключающих потери легирующих элементов за счет окисления.

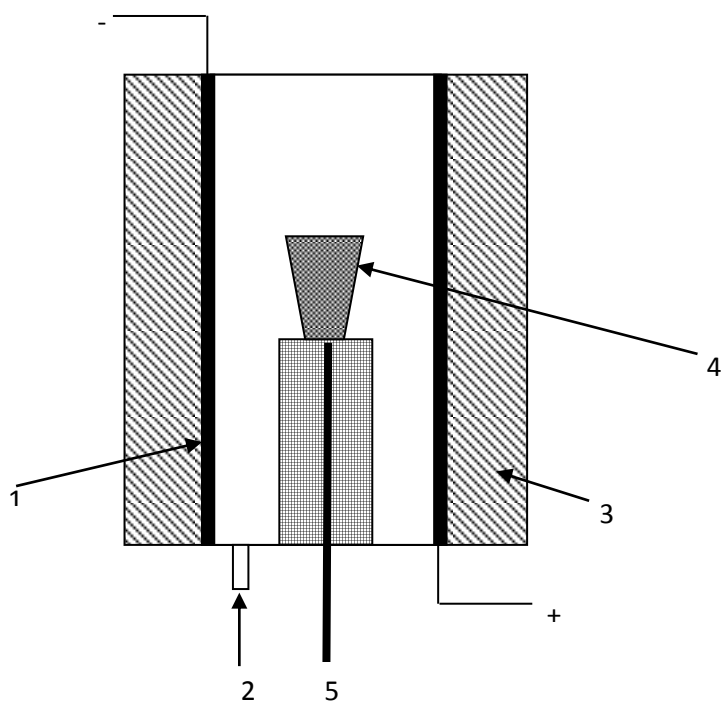
4- Показано, что использование РЗМ и их оксидов в составе рафинировочной смеси при восстановительной дефосфорации может быть более эффективно чем использование Са или СаО.

3. Экспериментальное исследование процесса десульфурации стали при использовании РЗМ

При изучении рафинирования стали с использованием редкоземельных металлов (РЗМ) исследователями было отмечено, что РЗМ активно взаимодействует с серой, в связи с чем, они являются хорошими десульфураторами. РЗМ являются весьма дорогим материалом для десульфурации и чаще используются как модификаторы.

Как следует из литературного обзора (глава 1) и теоретического анализа процессов десульфурации и дефосфорации (глава 2), РЗМ весьма успешно можно использовать для рафинирования расплавов в восстановленных условиях. Это весьма важно для дефосфорации высокохромистых расплавов, этому и посвящена глава 4. Однако, ряд вопросов, касаемых десульфурации стали с использованием РЗМ, также требуют дополнительных исследований. Этому посвящена глава 3. Десульфурации расплавов с использованием РЗМ и их оксидов посвящено большее количество исследований в связи с чем, лабораторные эксперименты начаты с процесса десульфурации.

В задачу работы входило уточнение и раскрытие механизма влияния различных параметров на десульфурацию хромистых сталей. Проведено несколько серий экспериментов по изучению рафинирования (дефосфорация и десульфурация) хромистых сталей РЗМ и оксидами РЗМ. Исследования проводили в лабораторной печи Таммана (рисунок 3-1), при этом учитывали влияние разных параметров на процессы десульфурации и дефосфорации, такие как: время обработки, количество рафинирующих материалов, температура ванны, расход аргона, содержание хрома в металле и основность рафинирующих смесей.



1- Графитный нагреватель

2- подачи аргона

3- Корпус печи

4- Тигель

5- Термопара

Рисунок (3-1) Схема экспериментальной установки.

Металл массой 60-120 г расплавляли в алундовом тигле в атмосфере аргона, нагревали до определенной температуры и затем на поверхность ванны подавали рафинировочный материал. После этого проводили выдержку, и печь выключали.

3.1 Исследование процесса десульфурации хромистой стали РЗМ

В процессе проведения лабораторных экспериментов учитывались параметры, влияющие на десульфурацию хромистых сталей. К основным изменяемым параметрам следует отнести: количество вводимого

мишметалла, температура, время процесса, содержание хрома, добавки шпата и флюсов.

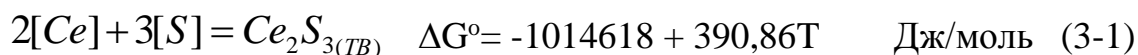
В первом варианте экспериментов исследовали влияние доли добавки мишметалла при расходе аргона 1,125 л/мин и температуре металла 1600°C на степень десульфурации различных хромистых сталей, содержащих 3, 8, 13% хрома. Мишметалл был добавлен к сплавам и выдержан 5 минут. Результаты показаны в таблице (3-1).

Таблица (3-1) Экспериментальные данные по десульфурации хромистых марок стали при использовании мишметалла.

№	[Cr], %	Мишметалл, %	[S] _н , %	[S] _к , %	η _s , %
1	3	0,5	0,028	0,019	32
2		0,7		0,019	32
3		1,0		0,006	79
4		1,5		0,005	82
5		2,4		0,005	82
6	8	0,5	0,019	0,017	11
7		1,0		0,007	63
8		2,4		0,004	79
9	13	0,5	0,023	0,008	65
10		1,0		0,009	61
11		1,4		0,007	70
12		2,8		0,002	91

Чтобы оценить влияние РЗМ на процесс десульфурации стали, принята реакция (3-1), описывающая взаимодействие церия с серой и её энергия Гиббса (в работе применен термин модели).

В первой модели процесс десульфурации происходит за счет взаимодействия РЗМ с серой. При этом образуется сульфид церия (Ce_2S_3)



$$\lg K = \frac{52991}{T} - 20,414 = \lg K = \lg \frac{a_{\text{Ce}_2\text{S}_3}}{a_{\text{Ce}}^2 * a_{[\text{S}]}^3} \quad (3-2)$$

$$L_S = 32 * \sum n_{RO} * f_S * \sqrt[3]{K * [\text{Ce}]^2 * f_{\text{Ce}}^2} \quad (3-3)$$

При $T = 1873 \text{ K}$, $K = 7,55 * 10^7$

Коэффициенты активности серы и церия для расплава, содержащего 13 % хрома равны:

$$f_S = 1.107,$$

$$f_{\text{Ce}} = 1.129.$$

Коэффициенты активности серы и церия рассчитали с использованием параметров взаимодействия первого порядка. Выше приведено выражение, описывающее коэффициент распределения серы (3-3), которое в дальнейшем использовали для оценки степени десульфурации расплава.

По второй модели (3-4) процесс десульфурации происходит с использованием оксидов РЗМ. В данной схеме РЗМ взаимодействует с кислородом металла, а далее оксид РЗМ участвует в процессе десульфурации. Эта модель, как будет показано ниже, наиболее адекватно описывает экспериментальные данные. При этом алюминий

контролирует окисленность металла. С учетом данных главы 2 (рисунок 2-11) наиболее вероятная форма сульфида церия - (CeS). Эта форма сульфида образуется в более раскисленной системе. На раскисленность системы оказывают влияние содержания алюминия и церия в металле.



$$\Delta G^\circ = -618960 + 248,37T \quad \text{Дж/моль} \quad (3-4)$$

$$\lg K = 32326.5/T - 12,97 \quad (3-5)$$

Коэффициент распределения серы определяем по выражению (3-6)

$$L_S = 32 \sum n_{RO} f_S \sqrt{(K f_{Al}^2 [\text{Al}]^2 X_{\text{Ce}_2\text{O}_3} / X_{\text{Al}_2\text{O}_3})} \quad (3-6)$$

Где, $X_{\text{Ce}_2\text{O}_3}$ = Мольная доля Ce_2O_3 = $\frac{n_{\text{Ce}_2\text{O}_3}}{n_{RO}}$

$$n_{\text{Ce}_2\text{O}_3} = \text{Число молекул } \text{Ce}_2\text{O}_3 = \frac{m_{\text{Ce}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Ce}_2\text{O}_3}}$$

$$m_{\text{Ce}_2\text{O}_3} = \text{Массовая доля } \text{Ce}_2\text{O}_3 \text{ в шлаке} = \frac{\text{масса } \text{Ce}_2\text{O}_3 \text{ в шлаке}}{\text{Масса шлака}}$$

$$\text{Масса } \text{Ce}_2\text{O}_3 \text{ в шлаке} =$$

$$= (\text{масса добавки РЗМ} - \text{масса оставшихся РЗМ в металле}) * 328/280$$

Количество удаленной серы равно:

$$\Delta S = [S]_n - [S]_k$$

$$\Delta S = [S]_n - \frac{[S]_n}{1 + \lambda * L_S} \quad (3-7)$$

$$\Delta S = [S]_n * \frac{\lambda * L_S}{1 + \lambda * L_S}$$

Где, $[S]_{\text{нач.}}$, $[S]_{\text{кон}}$ - Начальная и конечная концентрации серы в металле, %.

$$\lambda = m_{\text{шл}} / m_{\text{ме}} - \text{кратность шлака.}$$

Экспериментальные и расчетные результаты показаны на рисунке 3-2. Расчетные результаты приведены с учетом фактических содержаний алюминия и церия в металле.

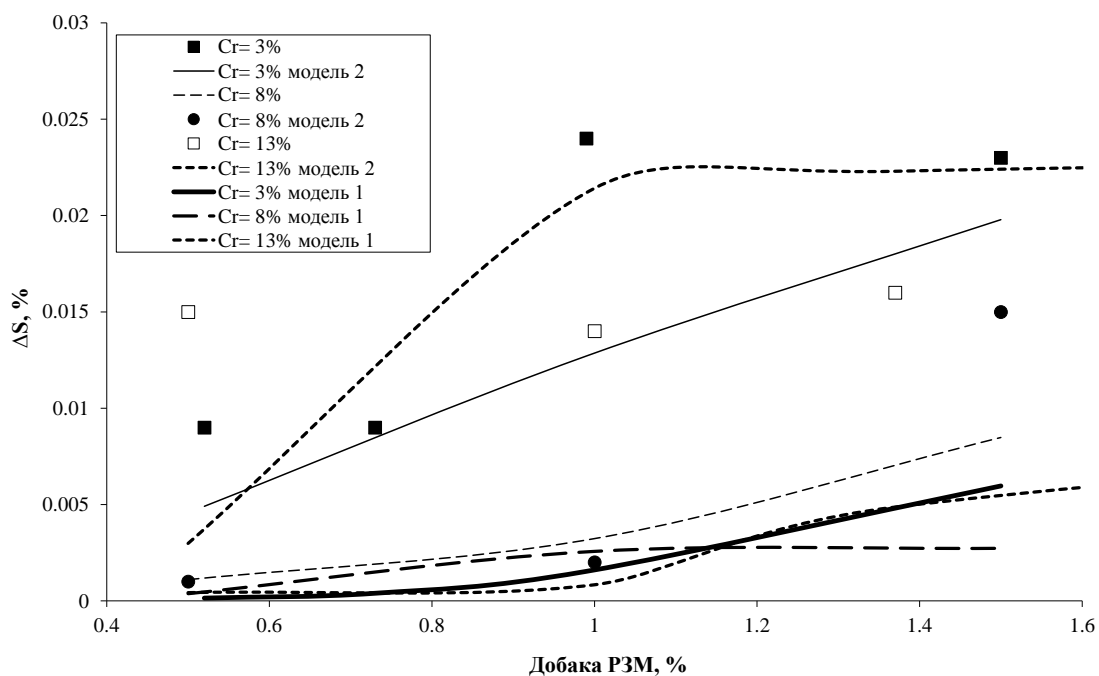


Рисунок 3-2 Влияние добавок мишметалла на десульфурацию хромистых расплавов (Точки – экспериментальные данные, Линии – расчетные данные)

На рисунке 3-2 показано влияние добавки мишметалла на десульфурацию стали с различным содержанием хрома. Видно, что с повышением количества вводимого мишметалла, увеличивается степень десульфурации стали. Степень десульфурации увеличивается до определенного значения, дальнейшее увеличение количества РЗМ слабо влияет на удаление серы. Это значение находится около 1 % мишметалла в сплаве, содержащем 3 % хрома. В сплавах, содержащих 8 и 13 % хрома, степень десульфурации несколько ниже.

Чтобы изучить влияние температуры на процесс десульфурации, было проведено 3 эксперимента на сплаве, содержащем 13 % хрома и

четыре эксперимента на сплаве, содержащем 3 % хрома при добавке 1 % мишметалла, выдержке в течении 5 минут, и расходе прочного аргона 1,125 л/мин.

В таблице (3-2) показаны экспериментальные данные влияния температуры при использовании мишметалла на процесс десульфурации хромистых сталей.

Таблица (3-2) Экспериментальные данные, характеризующие влияние температуры при использовании мишметалла, на процесс десульфурации хромистых сталей

№	[Cr],	Температура, °C	[S] _н , %	[S] _к , %	η _s ,
1	3	1550	0,024	0,009	62
2		1600	0,028	0,014	50
3		1650	0,024	0,008	67
4		1700	0,024	0,002	91
5	13	1550	0,023	0,004	82
6		1600	0,022	0,006	63
7		1650	0,022	0,014	36

На рисунке 3-3 показано влияние повышения температуры ванны на степень десульфурации расплавов, содержащих 3 и 13 % хрома. Как видно из данных эксперимента, увеличение температуры существенно влияет на степень десульфурации металла.

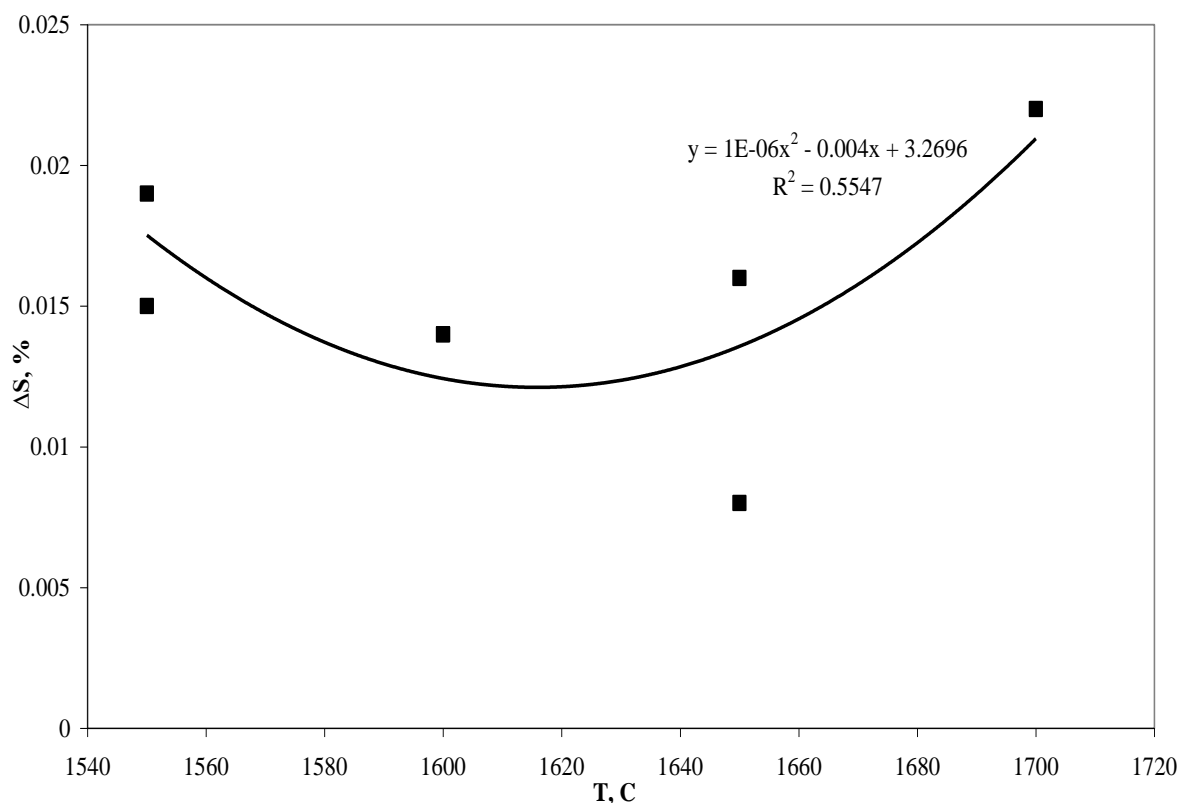


Рисунок 3-3 Влияние температуры на десульфурацию расплавов, содержащих 3 и 13% хрома мишметаллом,

Анализ уравнения (3-2) и (3-4) показывает, что с увеличением температуры уменьшается константа равновесия, влияющая на коэффициент распределения серы. Однако, как следует из экспериментальных данных, приведенных на рис. (3-3), с увеличением температуры (правая ветвь кривой) процесс десульфурации активизируется. Это можно объяснить тем, что с повышением температуры (более 1600 - 1620°C), снижается доля тугоплавких оксидов церия в шлаке, уменьшается вязкость шлака, которая позволяет улучшить кинетические характеристики процесса десульфурации. Это значит, что процесс десульфурации происходит преимущественно по второй модели с образованием CeS (реакция 3-4).

На расплаве, содержащем 8 % хрома, получили более низкие значения степени десульфурации. Для уточнения причины этих

результатов, провели металлографический анализ сульфидов методом электронной микроскопии.

Микрорентгеноспектральный анализ проводили на электронном сканирующем микроскопе (СЭМ) TESCAN Vega 3 LMN с энергодисперсионным детектором X-Max 80. Метод микрорентгеноспектрального анализа использует возбуждение характерного рентгеновского излучения пучком электронов – «электронный зонд». Этот зонд может быть сфокусирован с помощью электронных линз до размеров 0,1–1 мкм, что позволяет анализировать состав микроучастков или элементов микроструктуры сплава. При расчете состава вводили следующие поправки: поправка на поглощение, поправка на атомный номер, поправка на флуоресцентное возбуждение.

На рисунке 3-3 показано фото сплава под электронным микроскопом, содержащего 7,6 % хрома, после рафинирования мишметаллом. Отметили, что церий и лантан, соединяясь с серой, образуют сульфиды РЗМ. Такие сульфиды находятся в форме приближенной к шару и его объем меньше 10 мкм. Химические анализы неметаллических включений показаны в таблице 3-3.

Таблица 3-3: Химические анализы неметаллических включений

Элемент	Масса, %
Ce	55,5
S	28,7
Nd	6,3
La	6,0
Fe	3,5

В зависимости от химического анализа неметаллических включений, можно определить форму сульфида церия $\text{CeS}_{1,85}$. При этом

содержание серы в металле было 0,018 % и церия 0,0633 %. Эти данные позволяют с определенной степенью достоверности заключить, что составов сульфида близок к $\text{CeS}_{1,2}$. Это было приятно для вывода, что часть церия может быть как в свободном виде, так и в соединении с другими элементами в металле.

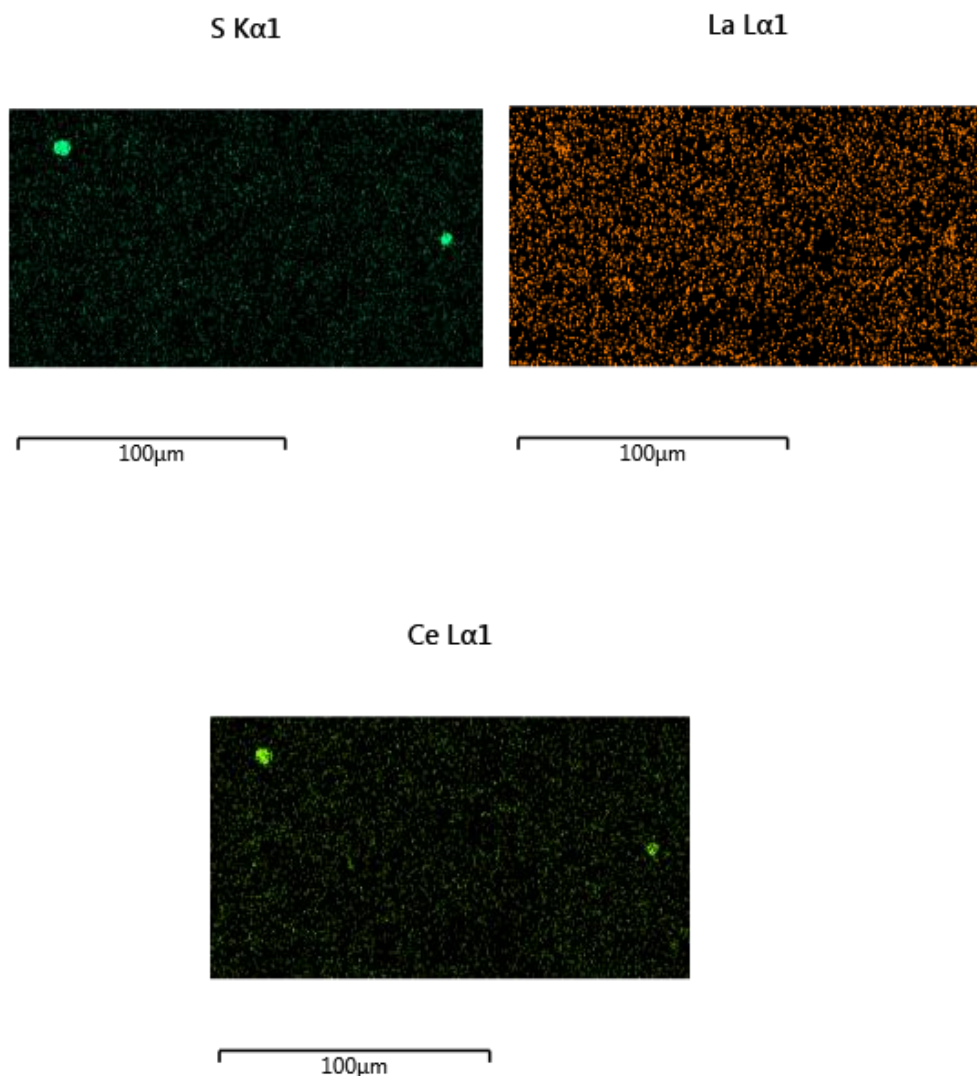


Рисунок 3-3 Фотография шлифа стали, содержащей 7,6 % хрома, под электронным микроскопом после рафинирования мишметаллом

Используя выражение (3-8) можно оценить скорость всплывания малых включений за счет разности плотностей металла и неметаллических включений. Без внешних воздействия на металл

скорость всплывания составляет около $20 \cdot 10^{-6}$ м/с. Это говорит о том, что только незначительная часть сульфида РЗМ может перейти в шлак. Продувка расплава аргоном существенно сказывается на удалении серы. Однако, при продувке степень десульфурации не достигает значений, прогнозируемых термодинамическими расчетами. Согласно выражения (3-8) нужно более часа для удаления таких неметаллических включений за счет флотации.

$$v = \frac{2 (\rho_M - \rho_B) g r^2}{9 \kappa \eta_M} \quad (3-8)[42]$$

Где, v = скорость конвективных потоков металла в ковше м/с,

η_M = вязкость стали, при 1873 К $\eta_M = 0,004$ Па.с,

κ = поправочный коэффициент, $\kappa_{РЗМ} = 1$

r = радиус неметаллических включений = 10 μ м,

ρ_M = плотность жидкой стали = 7100 кг/м³,

ρ_B = плотность включения = 6770 кг/м³,

g = ускорение свободного падения = 9,81 м/с²,

Как показывают результаты, приведенные в литературном обзоре и экспериментальные данные, время обработки расплава РЗМ существенно влияет на степень десульфурации. Для анализа этого влияния, провели эксперименты с использованием расплава, содержащего 3 % хрома. При этом добавка мишметалла составляла 1 % от массы металла и время обработки металла РЗМ приняли от 3 до 10 минут. Результаты этих экспериментов приведены на рисунке 3-4.

Как видно из приведенных на рис 3-4 данных, длительная выдержка расплава после присадки мишметалла приводит к ресульфурации. Это согласуется с данными приведенными в работе [13].

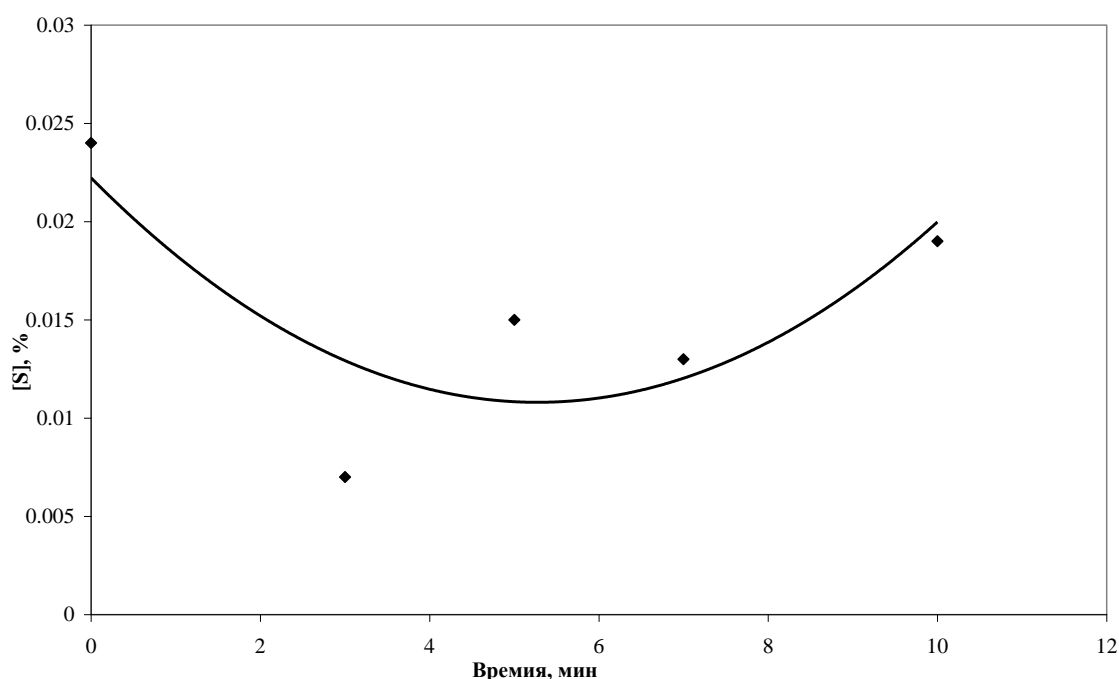


Рисунок 3-4 Влияние времени выдержки на содержание серы в металле при десульфурации мишметаллом сплава, содержащего 3% хрома

Через 3 минуты после начала процесса содержание серы снижается с 0,024 % до 0,007 %. Дальнейшее увеличение времени выдержки приводит к ресульфурации расплава, и к 10 минутам обработки, содержание серы в металле достигает 0,019 %. Процесс ресульфурации происходит из-за изменения (увлечения) окисленность системы, повышение, которой можно объяснить наличием кислорода в аргоне (кислорода в аргоне 0,0002 %). Поэтому оптимальное время процесса десульфурации следует считать 3-5 минут. Чтобы исключить или уменьшить это влияние, необходимо учитывать содержание кислорода в аргоне. Ресульфурация может быть связана также со снижением содержания церия и лантана в расплаве при увеличении времени обработки металла. На рисунке 3-5 показано влияние времени выдержки

металла после присадки РЗМ на снижение Ce и La в металле. При выдержке от 1,5 до 4,5 минут содержание Ce и La в расплаве снижается до 50 % от вводимого количества РЗМ, к 8 - 10 минутам в расплаве остается около 5 - 10 % РЗМ от вводимых. Содержание РЗМ снижается до 0,05 - 0,02% в металле

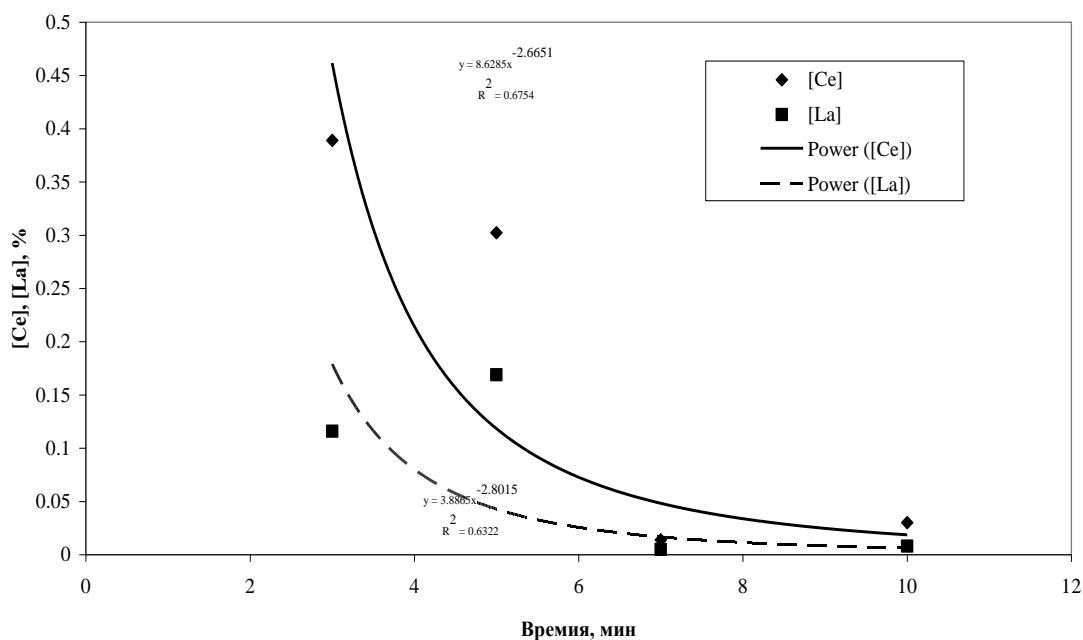
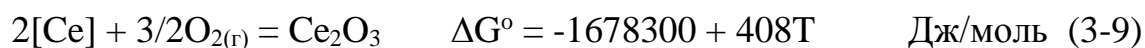


Рисунок 3-5 Влияние времени процесса десульфурации мишметаллом на содержание РЗМ в стали, содержащей 3% хрома

Снижение содержания РЗМ в стали происходит из-за окисления РЗМ при выдержки металла. Окисление РЗМ описывается реакцией (3-9) кислородом, содержащимся в аргоне. Используемый аргон содержит 0,0002 % кислорода, что отвечает парциальному давлению кислорода равному $5 \cdot 10^{-6}$ атм.



$$\lg K = \frac{87652,77}{T} - 21,31 = \lg \frac{a_{\text{Ce}_2\text{O}_3}}{a_{[\text{Ce}]^2} \cdot P_{\text{O}_2}^{3/2}} \quad (3-10)$$

В работе также проведен анализ влияния добавки плавикового шпата к РЗМ на десульфурацию стали. Эксперименты проводили при 1600°C в проточной аргонной атмосфере в печи Таммана (при расходе аргона 1,125 л/мин). Расход мишметалла был 1 % от обрабатываемого металла, расход плавикового шпата изменяли от 1 % до 4 % от массы стали. После присадки смеси расплав выдержали 5 минут.

В таблице 3-4 приведены данные, относящиеся к экспериментам по изучению процесса десульфурации, когда в качестве десульфуратора использовали смесь, состоящую из РЗМ и различного количества плавикового шпата. Как следует из экспериментальных данных, при увеличении доли плавикового шпата эффект десульфурации снижается.

Таблица 3-4 Влияния количества плавикового шпата, присаживаемого совместно с РЗМ, на степень десульфурации хромистого металла.

№	Мишметалл,	CaF ₂ ,	[S] _{исх} ,	[S] _к ,	η _s ,
1	1	0	0,023	0,009	61
2	1	1	0,025	0,007	72
3	1	2	0,019	0,011	42
4	1	3	0,019	0,010	47
5	1	4	0,025	0,022	12

Если при 1 % CaF₂ степень десульфурации достигала 72 %, то при 4 % CaF₂ составляла около 12 %. Несмотря на то, что плавиковый шпат снижает вязкость шлака и увеличивает молекулярную массу шлака ($\sum n_{RO}$) (выражение (3-6)), тем не менее, он отрицательно влияет на процесс десульфурации стали мишметаллом. Это можно объяснить участием РЗМ в образовании их фторидов (выражение (3-11)). Вторая причина, которая может объяснить снижение степени десульфурации при повышенном расходе плавикового шпата, связана с тем, что вязкость

шлака уменьшается и его окисленность увеличивается с большей скоростью. Окисленность увеличивается за счет контакта с атмосферой. В связи с чем это приводит к снижению доли РЗМ, участвующих в удалении серы, и соответственно степени десульфурации стали.



$$\Delta G^\circ = -1151300 + 423,87T \text{ Дж/моль} \quad (3-11)$$

$$\lg K = 60129/T - 22,14 \quad (3-12)$$

Выражения (3-11) и (3-12) свидетельствуют, что повышение вводимого фторида кальция в рафинирующую смесь уменьшает количество церия, используемого в процессе десульфурации. Часть церия расходуется на образование фторидов либо окисляется.

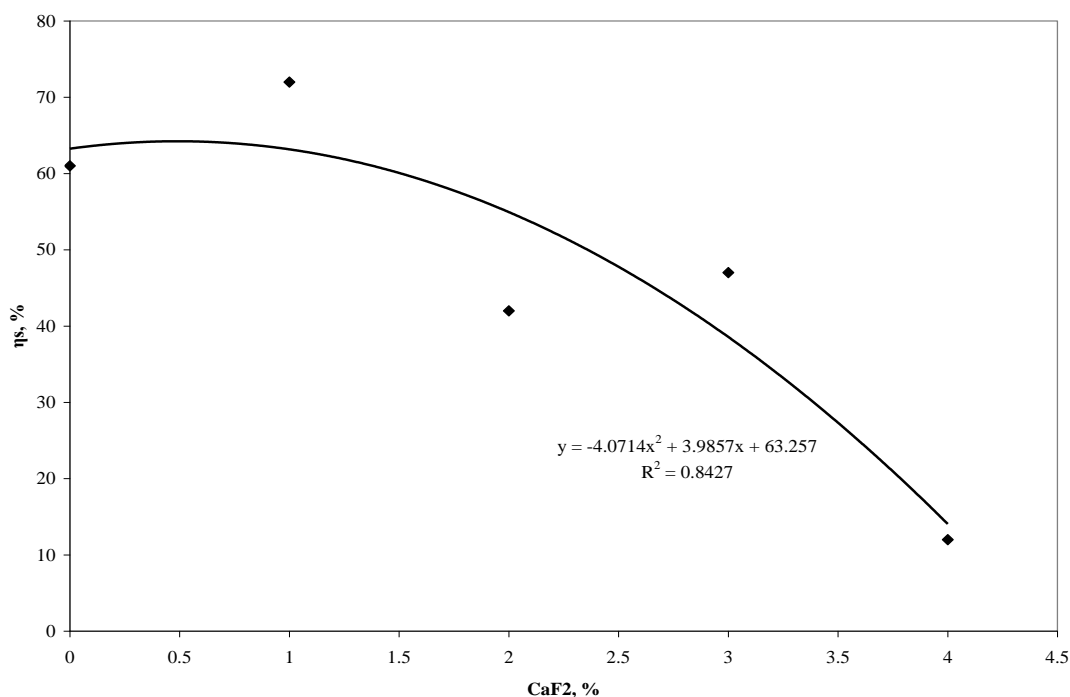


Рисунок (3-6) Влияние вводимого плавикового шпата (% от массы металла) в рафинировочной смеси на степень десульфурации. (количество вводимого церия - 1 % от массы металла)

На рисунке 3-6 показано влияние вводимого шпата на коэффициент распределения серы при десульфурации стали за счет использования 1 % церия. Видно, что с повышением расхода шпата выше 1 % в рафинирующей смеси уменьшается степень десульфурации. Это подтверждает, то, что повышение расхода шпата снижает эффективность процесса десульфурации, за счет уменьшения количества церия, участвующего в во взаимодействии с серой.

3.2 Исследование процесса десульфурации хромистой стали оксидами РЗМ

Оксиды РЗМ имеют высокую температуру плавления, в связи с чем наиболее предпочтительно их использовать совместно с добавками в виде флюсов сложного состава. Эксперименты проводили по нескольким схемам (сериям). На первой серии плавов изучали влияние доли плавикового шпата, вводимого совместно с фиксированным количеством РЗМ, на степень десульфурации стали. На второй серии экспериментов изучали влияние количества используемого оксида РЗМ, а также различных флюсующих добавок на процесс десульфурации.

Первая серия экспериментов этого варианта проведена на сплаве, содержащем 13 % хрома, при температуре 1600°C и расходе аргона, в виде проточного газа, 1,125 л/мин. Шлаковые смеси состояли из 1% оксидов РЗМ и различного количества фторида кальция (0,5 %, 1 %, 2 %).

Оценивали влияние CaF_2 на рафинирующую способность флюса на основе Ce_2O_3 . Ниже приведена реакция (3-13), описывающая влияние фторида кальция на оксид церия и её термодинамические характеристики. Что позволило сделать определенные выводы представленные ниже.

В работе провели оценку влияния состава шлаковой смеси на степень десульфурации расплава. В экспериментах изменяли соотношение между оксидом РЗМ и расходом плавикового шпата. Результаты экспериментов приведены в таблице (3-5). Как показали экспериментальные данные, наибольшая степень десульфурации была получена при отношении оксида РЗМ к плавиковому шпату как 1 к 1. При этом степень десульфурации составила 74 %.

Полученные результаты подтверждают вышеприведенные выводы об отрицательном влиянии фторида кальция на процесс десульфурации. Таблица (3-5) Результаты экспериментов по десульфурации хромистого расплава оксидом церия в смеси с плавиковым шпатом

№	Оксид	CaF ₂ ,	[S] _н , %	[S] _к , %	η _с , %
1	1	0	0,019	0,016	16
2	1	0,5	0,017	0,009	47
3	1	1	0,019	0,005	74
4	1	2	0,034	0,027	21

По рисункам 3-6 и 3-7 можно сравнить влияние добавки плавикового шпата к РЗМ и оксидам РЗМ на степень десульфурации хромистого металла. Как видно, на степень десульфурации в случае обработки металла РЗМ, увеличение в смеси плавикового шпата оказывает более сильно влияет, чем при увеличении шпата в смеси с оксидами РЗМ. Как следует из реакции 3-13 при увеличении доли шпата в рафинирующей смеси, реакция сдвигается вправо, что свидетельствует об уменьшении количества оксида церия, используемого в процессе десульфурации.

Реакцию 3-13 можно использовать для пояснения процессов протекающих в рассматриваемой системе следующим образом.

Алюминий участвует в раскислении оксида церия, свободный церий взаимодействует с фтором плавикового шпата. Роль оксида церия в процессе десульфурации снижается, снижается и эффективность удаления серы. Образующийся оксид кальция в дальнейшем участвует в процессе десульфурации.

В качестве второго объяснения можно предложить то, что при снижении вязкости шлака за счет увеличения расхода шпата за более короткий срок повышается его окисленность, соответственно ухудшаются условия для десульфурации.



$$\Delta G^\circ = -1028400 + 387,4T \quad \text{Дж/моль} \quad (3-13)$$

$$\lg K = 53710/T - 20,23 \quad (3-14)$$

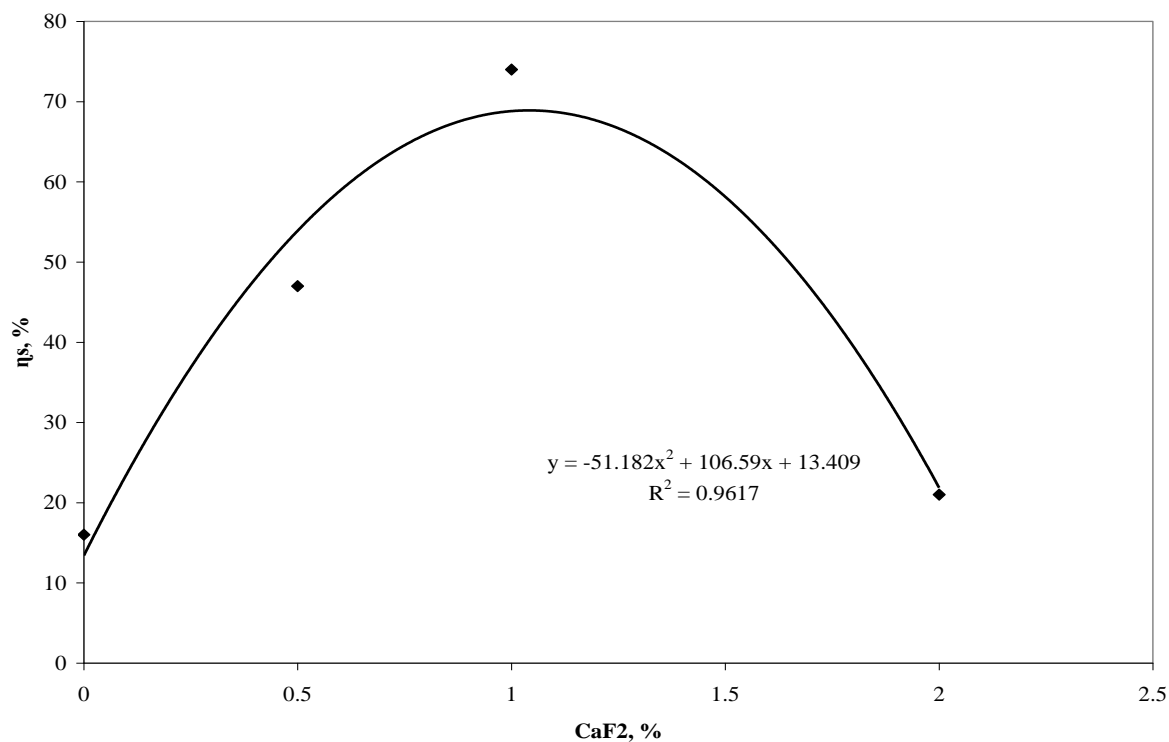


Рисунок 3-7 Влияние доли плавикового шпата в рафинировочной смеси на степень десульфурации

Как видно из приведенных данных наилучшие результаты по степени десульфурации были получены при равных долях оксидов РЗМ и плавикового шпата в смеси. При этих соотношениях температура плавления шлаковой смеси находится на уровне 1500 - 1550°C. При малом количестве шпата на шлаки на базе оксидов РЗМ вязкие, что снижает эффект десульфурации. При высоком содержании шпата, как отмечали выше, снижается вязкость шлака, что приводит к резкому повышению его окисленности при контакте с атмосферой. Как следствие - снижение степени десульфурации.

Чтобы оценить влияние компонентов шлака на процесс десульфурации, были проведены эксперименты на различных хромистых сплавах. Эти опыты могли бы позволить сделать выводы о наиболее эффективных флюсах, используемых для десульфурации хромистого расплава. В таблице 3-6 показаны составы флюсов (рафинировочные смеси), которые использовали в проведенных экспериментах.

Таблица 3-6 Составы рафинировочных смесей, используемых при десульфурации хромистых расплавов (в долях)

Шлак	Al	Al ₂ O ₃	ОММ	CaO	MgO	CaF ₂	SiO ₂	[Cr]
1	0,5	0	1,2	0,3	0,21	0,3	0	6
2	0,5	0	1,2	0,3	0,21	0,3	0	9
3	0	1	1,2	0,3	0,21	0,3	0	9
4	0	1	1,2	0,3	0,21	0	0,3	13

Для сравнения экспериментальных данных с расчетными воспользовались второй моделью, когда в качестве компонента рафинировочной смеси использовали оксиды РЗМ. Количество плавикового шпата от доли металла изменяли от 0 до 2 %. Результаты сравнения расчетных данных по степени десульфурации с результатами экспериментов приведены на рисунке 3-8 и в таблице 3-7.

Таблица 3-7 Фактические и расчетные результаты по десульфурации разных хромистых сталей с использованием оксидов РЗМ и плавикового шпата

№ шлака	[S] _и , %	[S] _к , %	$\Delta S_{\text{факт}}$, %	η_s , %	$\Delta S_{\text{расч}}$, %
1	0,020	0,015	0,005	25	0,017
2	0,017	0,009	0,008	47	0,016
3	0,020	0,017	0,003	15	0,013
4	0,024	0,023	0,001	4	0,021

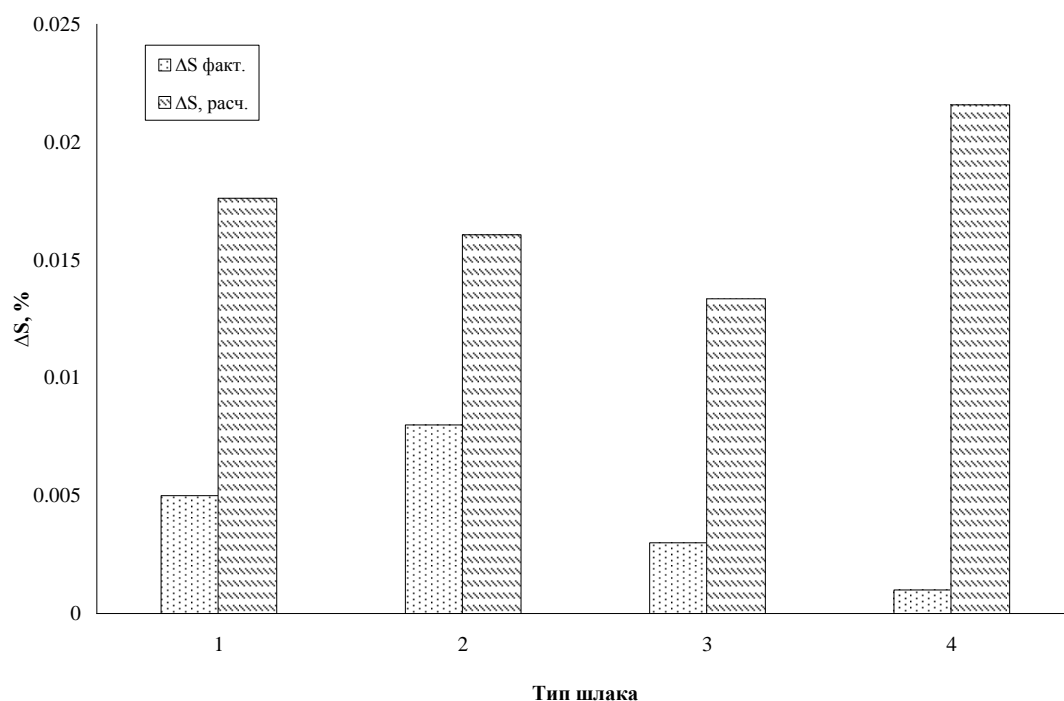


Рисунок 3-8 Расчетные и экспериментальные данные десульфурации хромистых сталей при использовании различных шлаковых смесей

Как следует из данных, приведенных на рисунке 3-8, наибольший эффект десульфурации металла получен при использовании рафинировочной смеси под номером 2. При данной схеме обработке

было удалено из расплава 0,008 % серы, степень десульфурации составила 47 %. На данном эксперименте степень недостижения равновесных условий составила около 50 %. На остальных экспериментах, это различие существенно выше.

Как видно из данных, приведенных на рисунке 3-9, с повышением содержания хрома, увеличивается степень десульфурации при использовании смесей, указанных в таблице 3-5. Возможно это связано с некоторым увлечением коэффициента активности алюминия в расплаве.

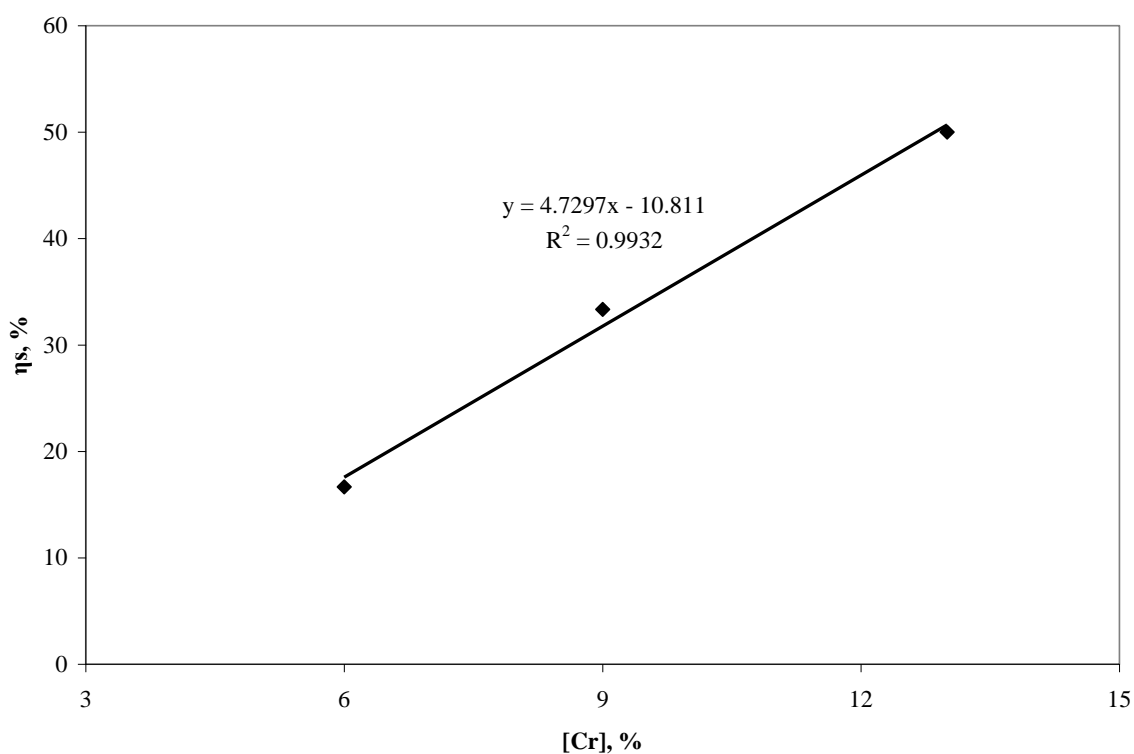


Рисунок 3-9 Влияние содержания хрома в металле на степень десульфурации стали

В качестве второго фактора следует отметить то, что с повышением содержания хрома в металле, вязкость металла уменьшается, улучшаются условия сегрегации неметаллических включений на поверхности. Следует также отметить, что в зависимости от параметров

взаимодействия первого порядка хрома и церия, и с повышением содержания хрома в металле, увеличивается коэффициент активности церия в металле. При этом условии повышается степень десульфурации.

Вывод

- Показано, что при обработке хромсодержащего металла мишметаллом в количестве около 1 % можно обеспечить степень десульфурации на уровне 70 - 90 %. При этом следует отметить положительное влияние температуры на эффективность процесса. Увлеченная присадка плавикового шпата оказывает отрицательное влияние на степень десульфурации, что можно объяснить взаимодействием РЗМ с фтором или кислородом за счет вторичного окисления и соответственно снижением доли РЗМ, участвующем в реакции с серой.

- Показано, что чрезмерная выдержка металла после присадки десульфурующей смеси, более 10 мин, приводит к ресульфурации. Это объясняется тем, что возрастает окисленность системы. В лабораторных условиях эксперименты проводили в проточной аргонной атмосфере, доля кислорода в аргоне составляла 0,0002 %. Как показали эксперименты уже через 3 минуты. После присадки РЗМ его доля в металле уменьшалась на 50 % и достигала 0,45 % (при исходном содержании 1 %).

- С увеличением доли плавикового шпата в рафинированной смеси и далее в сформировавшемся шлаке уменьшает температура плавления последнего (шлака) и его вязкость. Шлак становится более жидкого подвижным. Жидкоподвижный шлак способен более активно менять свою окисленность за счет взаимодействия с атмосферой (в том числе за счет проточного аргона в котором 0,0002 % кислорода). Окисленность шлака, с увеличением времени эксперимента, повышается, что приводит

к повышению окисленности всей анализируемой системы: металл-шлак. Повышение окисленности системы снижает эффект десульфурации, за счет ресульфурации при длительной обработке металла, по причине уменьшения доли РЗМ в расплаве.

4. Экспериментальные исследование процесса дефосфорации стали при использовании РЗМ

Известно, что устойчивость к стресс-коррозии аустенитных нержавеющих сталей заметно улучшается при снижении в ней содержания фосфора. Например, устойчивость стали 20Cr - 20Ni к стресс-коррозии (30 кг/мм^2) увеличивается с 5 часов до 250 часов при снижении фосфора в стали с 0,03% до 0,003%. Это является дополнительным стимулом к решению проблемы удаления фосфора в высоколегированных хромистых марках стали [54].

Процесс восстановленной дефосфорации высокохромистых марок стали и сплавов изучают уже несколько десятилетий. Однако однозначного мнения и убедительных данных, позволяющих заключить, что процесс изучен и его можно успешно внедрять в промышленность, пока нет. В связи с чем и настоящая работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию процесса дефосфорации хромистого расплава с использованием рафинирующих смесей, содержащих РЗМ и оксиды редкоземельных металлов в восстановленных и слабокислотных условиях. Ряд исследований, как следует из литературного обзора, на протяжении многих лет занимаются вопросам дефосфорации высоколегированных расплавов, в восстановительных и слабокислотных условиях. Однако, почти во всех работах в качестве элемента - дефосфуратора использовали кальций. Его вводили в чистом виде, либо в виде оксида, или силикокальция и карбида. При его использовании возникает ряд проблем, которые весьма сложно обойти, чтобы в масштабах реального процесса осуществить процесс дефосфорации. В частности, растворимость кальция в металле очень мала, а шлаки этой системы весьма агрессивны к футеровке. Даже переклазовая футеровка оказывается неустойчивой по отношению к этому шлаку. В то же время

процессы восстановленной дефосфорации могут оказаться полезными и незаменимыми при производстве специальных сталей и сплавов, легированных элементами, имеющими высокое сродство к кислороду. Именно поэтому продолжают попытки найти рациональные (приемлемые) технологические решения в этом направлении. Известна попытка проведения восстановительной дефосфорации, когда в ванну присаживают не кальций, а редкоземельные металлы (РЗМ) [48], [55]. Однако, в этом случае должны были бы образоваться чистые фосфиды РЗМ с активностью равной единице. Как показывает теоретический анализ этой схемы, приведенный в главе 2, при активности фосфида равной единице, эффект дефосфорации незначительный. Однако он может быть существенно повышен за счет снижения окисленности системы, подбора специальных флюсующих добавок (с целью снижения активности фосфида) и уменьшения активности образующихся соединений фосфора.

И тем не менее большинство исследователей ограничивались лабораторными экспериментами, приведено весьма мало информации о промышленных испытаниях и внедренных приемах. Исследователи, как правило, только констатируют полученные положительные результаты, недостаточно четко проработан механизм этого процесса, метод ввода кальция, условия рефосфорации и другие вопросы, а говоря об использовании РЗМ, в большинстве случаев ограничиваются только заявлениями о возможной дефосфорации.

4.1. Исследование дефосфорации хромистой стали РЗМ

Первая серия лабораторных исследований процесса дефосфорации хромсодержащих расплавов была проведена при использовании церия,

входящего в состав мишметалла. Содержание элементов в мишметалле составляло: 50 % Ce, 35 % La, 6 % Nd, 6 % Pr, остальным Si, Fe, Ca.

Проведена серия экспериментов по дефосфорации хромистых сталей мишметаллом при расходе аргона в качестве проточного газа 1,125 л/мин, температуре металла 1600°C и выдержки расплава после присадки РЗМ - 5 минут. Положительные результаты получили только на сплаве, содержащем 3 % хрома, они приведены в таблице 4-1.

Таблица 4-1 Экспериментальные данные по дефосфорации хромистой стали ([Cr] = 3%) мишметаллом

№	Cr, %	Мишметалл, %	[P] _н , %	[P] _к , %	η _р , %
1	3	0,5	0,036	0,034	5
2		0,7		0,034	5
3		1,0		0,032	11
4		1,5		0,030	17

РЗМ, в частности церий, должен быть хорошим дефосфоратором согласно термодинамическому анализу этого процесса, приведенному в главе 2. Дефосфорация стали при использовании РЗМ является не стандартным подходом к решению проблемы дефосфорации легированного расплава. Этот процесс требует теоретического обоснования, рассмотрения различных схем (моделей) процессов. Для сравнения экспериментальных данных по дефосфорации хромистого расплава церием с расчетными данными воспользуемся следующими, ниже приведенными реакциями (4-1, 4-2, 4-3, 4-4) и их энергиями Гиббса.[42], [48]



$$[P] = \frac{1}{2} P_{2(e)} \quad \Delta G_5^0 = 140000 + 9,6T \quad \text{Дж/моль} \quad (4-3)$$

$$[Ce] + [P] = CeP \quad \Delta G_4^0 = -153940,94 + 70,53T \quad \text{Дж/моль} \quad (4-4)$$

$$\lg K = \frac{a_{CeP}}{a_{[Ce]} \cdot a_{[P]}} = \frac{8039,9}{T} - 3,68 \quad (4-5)$$

В качестве анализируемого параметра принят коэффициент распределения фосфора, который может быть представлен выражением (4-7) и степень дефосфорации - представлены выражением (4-9).

$$X_{CeP} = \frac{(P)\%}{31EN_{RO}} \quad (4-6)$$

$$L_P = \frac{(P)}{[P]} = K f_P f_{Ce} [Ce] 31EN_{RO} \quad (4-7)$$

$$\lg f_P = (e_P^{Cr} \cdot X_{Cr} + r_P^{Cr} \cdot X_{Cr}^2 + e_P^{Ce} \cdot X_{Ce} + e_P^j \cdot X_j) \quad (4-8)$$

$$\eta_P = \frac{\Delta P}{[P]_i} \cdot 100 = \frac{\lambda \cdot L_P}{1 + \lambda L_P} \cdot 100 \quad (4-9)$$

При $T = 1873^\circ\text{C}$

$$K = 4,1$$

Проведено несколько экспериментов по дефосфорации хромистых сталей с использованием РЗМ на вышеописанной установке, при температуре 1600°C и выдержки в течении 5 минут. Эффект дефосфорации был получен только на сплаве, содержащем 3% хрома. Экспериментальные и расчетные результаты, полученные при этих исследованиях приведены на рисунок (4-1).

На рисунке 4-1 приведены расчетные данные, характеризующие влияние растворимого церия в расплаве на степень дефосфорации расплава. Расчеты выполнены по выше изложенной схеме, представленной выражениями (4-1) - (4-9).

Из уравнения (4-7) следует, что с повышением количества молекул шлака, повышается коэффициент распределения фосфора. Из уравнения (4-5), следует, что с увеличением температуры, констант равновесия уменьшается, а также коэффициент распределения фосфора и степень дефосфорации.

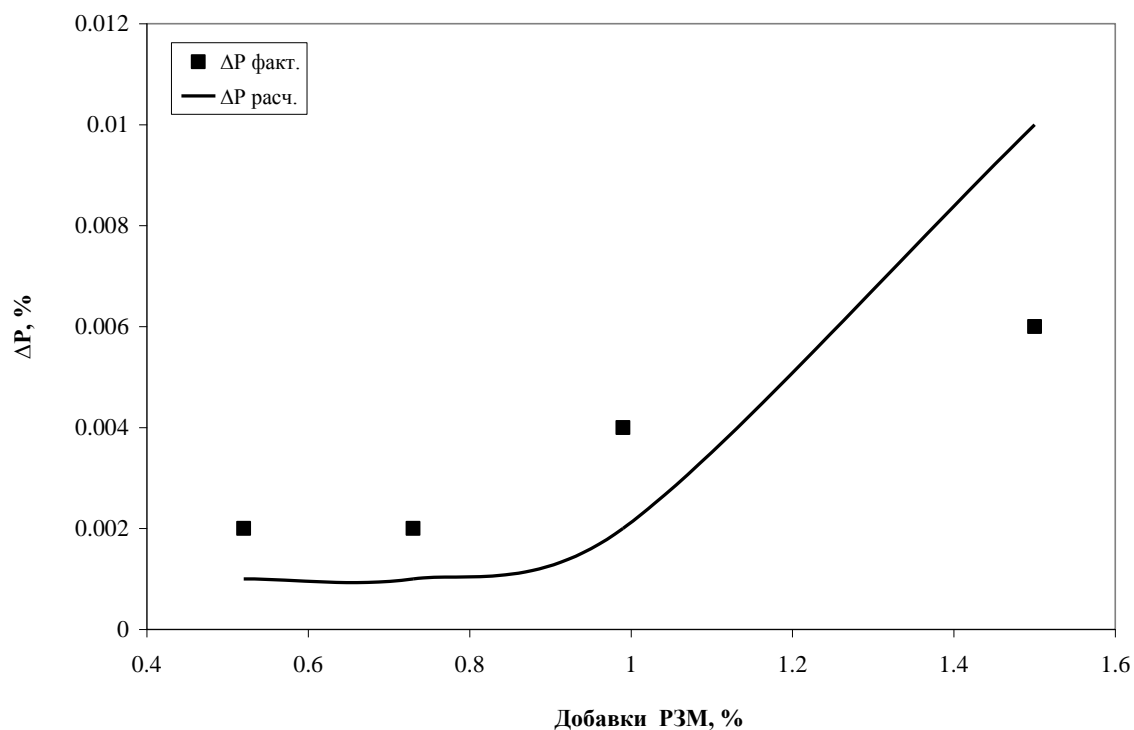


Рисунок 4-1 Влияние добавки РЗМ на дефосфорации стали, содержащей 3% хрома

На рисунке 4-1 показано влияние количества вводимого РЗМ на дефосфорацию сплава, содержащего 3 % хрома. Экспериментальные данные (точки на графике) свидетельствует о том, что с увеличением добавки РЗМ количество удаляемого фосфора увеличивается до 0,006 % в расплаве с 3 % хрома. При введении 1,5 % РЗМ степень дефосфорации достигает 17 %. Отметим, что различие между фактическими и расчетными данными (кривая на рис. 4-1) весьма существенно. Это можно объяснить вязким шлаком и высокой активностью фосфида церия

в шлаке. Основными составляющими шлака являются оксиды РЗМ, при их температуре плавления превышает 2100°C.

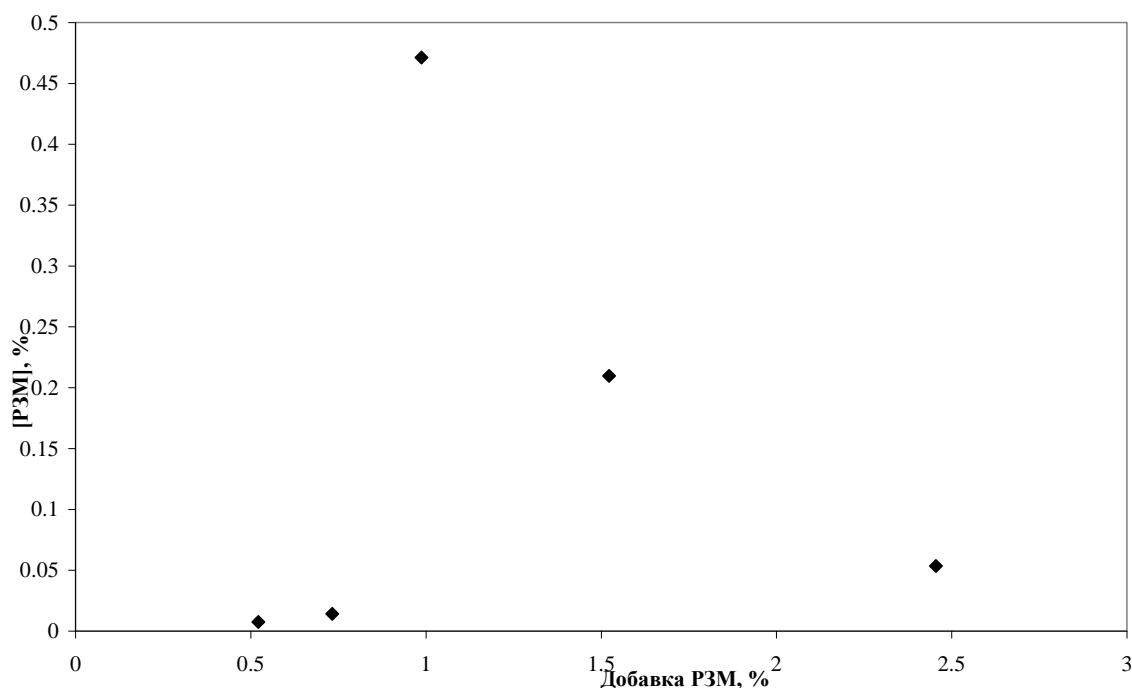


Рисунок 4-2 Влияние добавок РЗМ на содержание церия в металле, содержащем 3 % хрома

На рисунке 4-2 показано влияние добавок РЗМ на содержание церия в металле, содержащем 3 % хрома. Следует отметить, что с повышением добавки РЗМ до 1 %, увеличивается содержание РЗМ в металле до 0,47 %. В дальнейшем с увеличением добавки РЗМ его содержание в стали уменьшается до 0,05 %. Это можно объяснить тем, что РЗМ начинает активно взаимодействовать с (Al_2O_3) - материалом тигля. При этом РЗМ восстанавливает Al из материала тигля его содержание ($[Al]$) в стали увеличивается почти до 0,9 %. На экспериментах с меньшим добавлением РЗМ, содержания алюминия в стали было в 2 -3 раза меньше. При малых добавках РЗМ, они весьма незначительно взаимодействуют с футеровкой из Al_2O_3 .

При обработке расплава, содержащего 13 % хрома, и расходе РЗМ равном 1 % от массы металла, снижение фосфора практически не наблюдали. Степень дефосфорации не превышала 5-6 %, находилась на уровне точности анализа.

4.2. Исследование дефосфорации хромистой стали оксидами РЗМ

Следующая серия экспериментов по дефосфорации расплава была проведена на стали с 13 % хрома, в качестве рафинирующего материала использовали оксиды РЗМ с различными добавками.

В лабораторных условиях на печи Таммана проведена серия экспериментов по изучению дефосфорации металла, содержащего 13 % хрома. Хромистый расплав рафинировали от фосфора за счет присадки оксида церия в смеси с известью. Исходное содержание фосфора в металле составляло 0,034 %, количество шлаковой смеси 3 % от массы стали.

Результаты этих экспериментов приведены в таблицах 4-3 и 4-4.

Таблица 4-3 Составы рафинирующих смесей при дефосфорации хромистой стали ($[Cr] = 13\%$) шлаками, содержащими оксиды РЗМ

Вариант по шлаку	Доля добавленных компонентов от массы металла,				
	Al_2O_3	Оксиды РЗМ	CaO	MgO	SiO_2
1	1	0,15	1,35	0,21	0,3
2	1	0,3	1,2	0,21	0,3
3	1	0,6	0,9	0,21	0,3
4	1	1,2	0,3	0,21	0,3

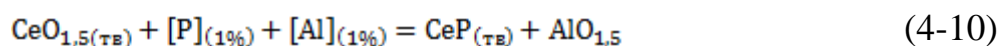
Таблица 4-4 Экспериментальные данные по дефосфорации хромистой стали ([Cr] = 13 %) шлаками, содержащими оксиды РЗМ

№	Вариант шлака	λ , %	[P] _н , %	[P] _к , %	η_P , %
1	1	3	0,034	0,031	9
2	2	3		0,033	3
3	3	3		0,030	12
4	4	3		0,027	21
5	1	10	0,030	0,025	17
6	3	10	0,039	0,025	36
7	4	10	0,030	0,025	17

Перед присадкой шлаковой смеси металл нагревали до 1600°C. При этой температуре на расплав подавали рафинирующую смесь, эксперименты проводили в проточной аргонной атмосфере.

За время обработки металлического расплава оксидом РЗМ (РЗМО) и известью содержание фосфора в расплаве снижалось на 0,003 - 0,007%.

Процесс дефосфорации расплава может быть описан реакцией (4-10), термодинамические данные, которой получены из частных реакций



$$\Delta G^\circ = -92470 + 53,33T \quad \text{Дж/моль} \quad (4-11)$$

$$K = \frac{x_{\text{CeP}} \cdot \gamma_{\text{CeP}} \cdot x_{\text{AlO}_{1,5}} \cdot \gamma_{\text{AlO}_{1,5}}}{x_{\text{CeO}_{1,5}} \cdot \gamma_{\text{CeO}_{1,5}} \cdot [\text{P}] \cdot f_P \cdot [\text{Al}] \cdot f_{\text{Al}}} \quad (4-12)$$

$$\lg K = \frac{4829}{T} - 2,733 \quad (4-13)$$

Приняты допущения:

$$\gamma_{\text{CeO}_{1,5}} = \gamma_{\text{CeP}} = \gamma_{\text{AlO}_{1,5}} = 1$$

$$X_{\text{CeP}} = \frac{(P)\%}{31 \sum N_{\text{RO}}}$$

Коэффициент распределения фосфора (L_P) можно представить в виде выражения (4-14)

$$L_P = \frac{(P)}{[P]} = 31K[\text{Al}]f_{\text{Al}}f_P \sum N_{\text{RO}} \frac{X_{\text{CeO}_{1,5}}}{X_{\text{AlO}_{1,5}}} \quad (4-14)$$

В качестве второго параметра анализируемого при дефосфорации расплава принята степень дефосфорации η_P . Степень дефосфорации оценивали по выражению (4-17). Уравнение для η_P получено при условии, что $(P)_{\text{нач}} = 0$.

$$\Delta P = [P]_{\text{н}} \frac{\lambda L_P}{1 + \lambda L_P} \quad (4-15)$$

$$[P_{\text{к}}] = [P_{\text{н}}] - \Delta[P] \quad (4-16)$$

$$\eta_P = \lambda L_P / (1 + \lambda L_P) \quad (4-17)$$

Из уравнения (4-11) видно, что процесс дефосфорации оксидами РЗМ является экзотермическим, то есть при повышении температуры снижается эффективность процесса перехода фосфора из металла в шлак.

Реакция (4-10), описывающая процесс дефосфорации хромистой расплава за счет оксида РЗМ, должна протекать в восстановительных условиях. Восстановление оксидов церия алюминием обеспечивает его (церия) взаимодействие с фосфором. При этом роль алюминия сводится к снижению окисленности системы, также снижает потери церия, обусловленные взаимодействием с кислородом.

На рисунке 4-3 приведены экспериментальные данные, характеризующие снижение фосфора в хромистом расплаве, при использовании различного количества шлаковой смеси с содержанием оксида РЗМ от 5 до 40 %.

Как видно из приведенных на рисунке 4-3 экспериментальных данных, при увеличении доли оксида РЗМ в шлаковой смеси степень дефосфорации расплава с содержанием хрома 13 % увеличивается. При кратности шлаковой смеси около 3 % и доли в ней оксидов РЗМ около 40% можно удалить до 0,007 % фосфора, что отвечает степени дефосфорации 21 %. При кратности шлака равна 10 % и доли в нем оксида РЗМ около 20 % можно снизить содержание фосфора на 0,014 %, что отвечает степени дефосфорации равной 36 %.

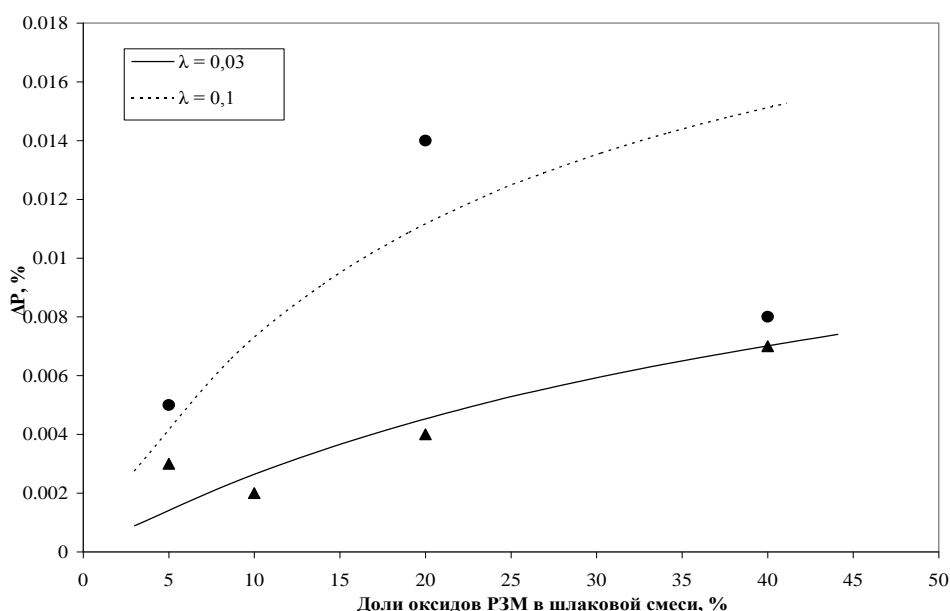


Рисунок 4-3 Влияние доли оксида РЗМ в шлаковой смеси на количество удаляемого фосфора из хромистой металла (точки - экспериментальные данные; линии - расчетные значения)

Используя уравнение (4-15) оценили возможное снижение фосфора, в металле при обработке стали вышеуказанными шлаковыми

смесями. Экспериментальные результаты удаляемого фосфора сравним с расчетными данными воспользовавшись уравнением (4-15). На рисунке (4-4) приведено сравнение расчетных и экспериментальных данных по дефосфорации хромистого расплава шлаковой смесью, содержащей оксиды РЗМ в смеси с известью. Расчеты и эксперименты относят к кратности рафинированной смесей 3 % и 10 %. Как видно, наблюдается достаточно выраженная зависимость доли удаляемого фосфора из металла от содержания оксидов РЗМ в шлаковой смеси.

Очевидно при значительном увеличении количества рафинирующего шлака не весь его объем участвует в процессе дефосфорации. Этот вывод можно сделать на основании эксперимента, с увеличенной долей активного шлака. Когда весь шлак был расплавлен, степень дефосфорации достигала практически 30 %.

Используя уравнение (4-15) оценивали возможное снижение содержания фосфора, в результате обработки металла вышеупомянутыми шлаковыми смесями. При обработке хромистого расплава, содержащего 0,7 % алюминия, шлаком, содержащим 40 % оксида церия, было удалено 0,007 % фосфора. Конечное содержание фосфора в расплаве составило 0,027 %, расчетная данная составили 0,025 %. Степень дефосфорации достигала 21 %.

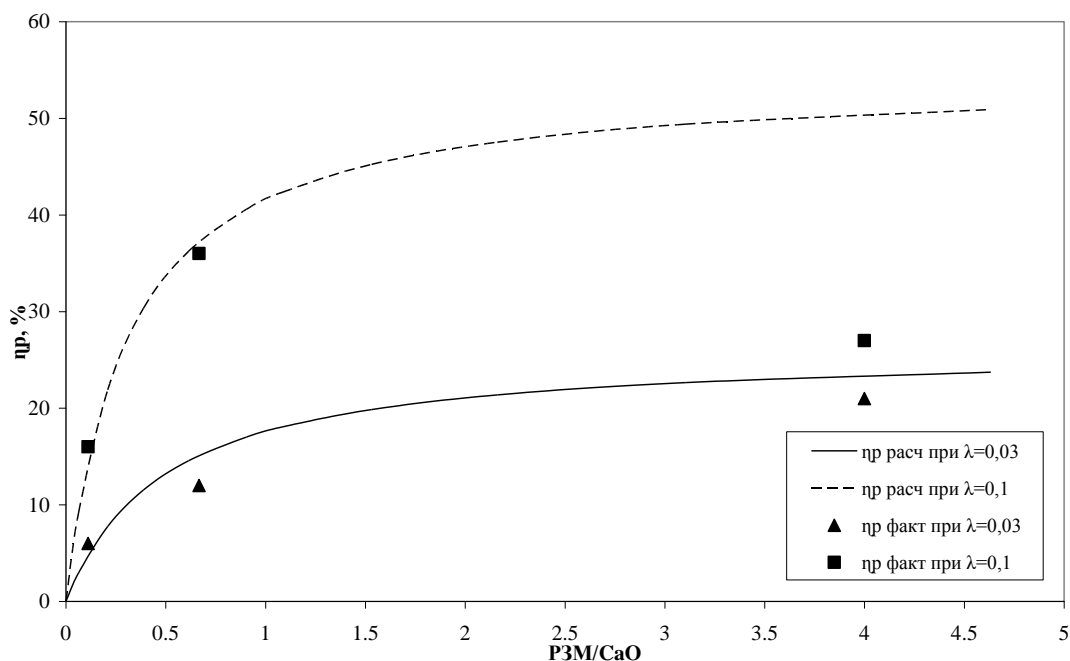


Рисунок 4-4 Влияние отношения оксидов РЗМ к оксиду кальция в шлаковой смеси на степень дефосфорации хромистой стали

На рисунке 4-4 приведены расчетные (линии) и экспериментальные (точки) данные, которые характеризуют влияние отношения оксидов РЗМ к оксиду кальция на степень дефосфорации хромистого расплава. Степень дефосфорации принята в виде выражения $\eta_P = \Delta P / [P]_{\text{исх.}}$. Следует отметить, что до отношения РЗМО/СаО примерно 0,67 степень дефосфорации возрастает и достигает 15 - 20 % при кратности шлака равной 3 %. При кратности шлака равной 10 % степень дефосфорации достигает примерно 35 %. Дальнейшее повышение доли оксидов в рафинированной смеси не влияет на степень дефосфорации. При этом экспериментальные результаты сравнены с расчетными, полученными по уравнению (4-17).

Эксперименты по дефосфорации хромистого расплава шлаком, содержащим 5 % оксидов РЗМ в смеси с известью, проводили при различных содержаниях хрома. При содержании хрома 3, 5, 9, 13 было

удалено около 0,002, 0,006, 0,004, 0,003 % фосфора, соответственно, что отвечает степени дефосфорации примерно 5, 16, 11, 9 %. Потери хрома при этом не превышали 1-3 % (отн.). Экспериментальные данные по дефосфорации хромистого металла приведены на рисунке 4-5.

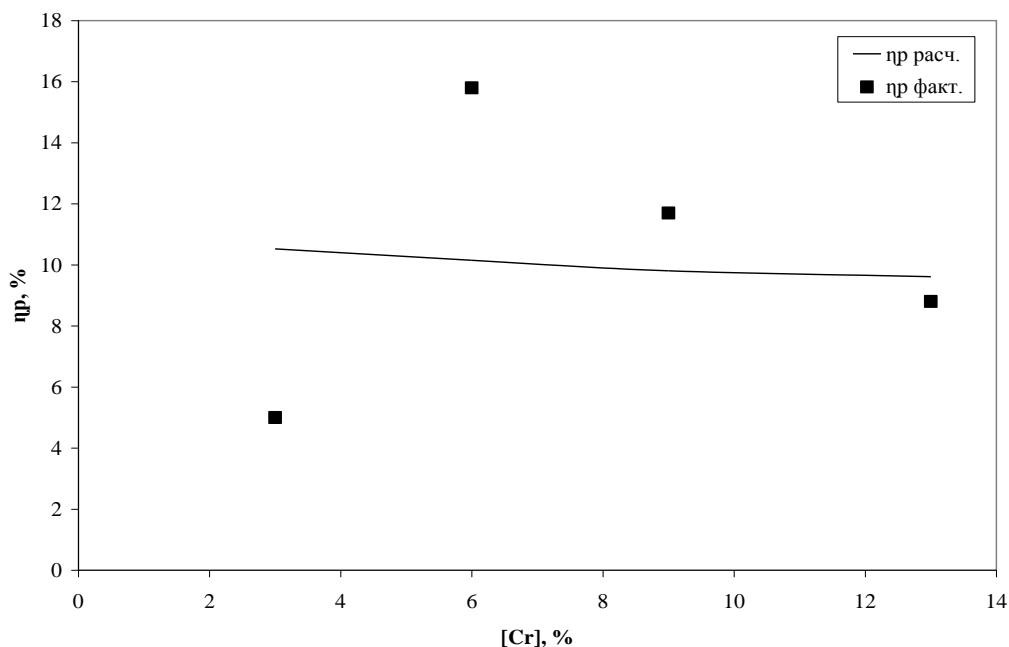


Рисунок 4-5 Влияние содержания хрома в металле на степень дефосфорации оксидами РЗМ

Как видно из результатов экспериментов, представленных на рисунке 4-5, степень дефосфорации от содержания хрома в металле практически не зависит. Они в среднем составляли около 10 - 12 %, максимально достигала 16 % при содержании хрома в металле от 3 до 13%.

Для анализа влияния компонентов шлаков на дефосфорацию металла, проведены четыре опыта на различных хромистых сталях.

Составы используемых рафинирующих смесей представлены в таблице 4-4. Результаты, характеризующие степень дефосфорации в виде количества удаляемого фосфора, приведены на рис 4-6.

Таблица 4-4 Доля компонентов шлаков, добавляемых в различные хромистые стали

Шлак	Al	Al ₂ O ₃	ОММ	CaO	MgO	CaF ₂	SiO ₂	Содержание Cr в стали, (%)
1	0,5	0	1,2	0,3	0,21	0,3	0	6
2	0,5	0	1,2	0,3	0,21	0	0,3	9
3	0,5	0	1,2	0,3	0,21	0,3	0	9
4	0	1	1,2	0,3	0,21	0	0,3	13

Из результатов видно, что увеличение содержания хрома в стали значительно не влияет на процесс дефосфорации. Это согласуется с ранее приведенными экспериментальными данными (см рис 4-5). Однако вид и доля компонентов, входящих в состав рафинированных смесей весьма существенно влияет на процесс дефосфорации.

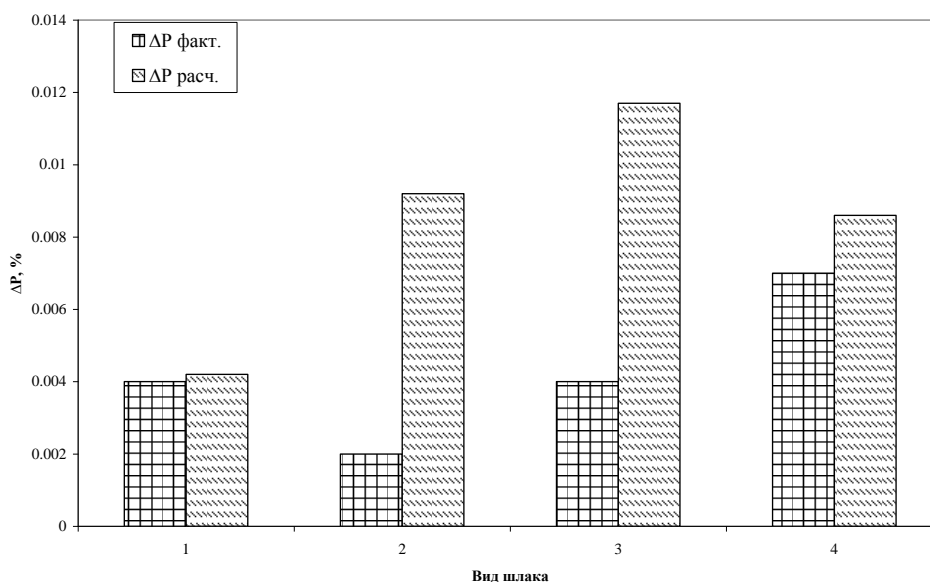


Рисунок 4-6 Влияние присадки шлаков, содержащих оксиды РЗМ, на количество удаляемого фосфора при обработке хромистых расплавов

На рисунке 4-6 показаны фактические и расчетные результаты, характеризующие влияние различных рафинировочных смесей,

содержащих оксиды РЗМ, на количество удаляемого фосфора при обработке сплавов, содержащих хром 6, 9, 13 %. Отметим, что расчетные результаты при обработке расплавов шлаками 1 и 4 близки к фактическим данным. Использование шлаков 2 и 3 не позволяет сказать о том, что расчетные и фактические параметры процесса дефосфорации близки.

Результаты, полученные на экспериментах 1, 3 и 4, можно объяснить повышенным содержанием алюминия в стали (т.е. повышенной раскисленностью металла). На плавке 1 и 3 конечное содержание алюминия в стали составляло около 0,5 %, на плавке 4-0,7 %.

На этих экспериментах наряду с фосфором был отмечен и эффект десульфурации. Результаты по десульфурации были представлены в разделе 3 (рис 3-8). В связи с этим можно сделать заключение, что при использовании смесей 1, 3, где была обеспечена повышенная основность шлака, наблюдали, как дефосфорацию на уровне 11 - 16 %, так и десульфурацию на уровне 30 - 40 %.

При рафинировании хромистой стали, содержащей 13 % хрома, шлаком, при его кратности 10 %, содержащим 20 % оксидов РЗМ, 30 % CaO, 33 % Al₂O₃, 10 % SiO₂, 7 % MgO, сделаны анализы шлака и металла до и после рафинирования. Результаты этих анализов приведены в таблице 4-5.

Воспользовавшись экспериментальными данными по содержанию фосфора и серы в исходных и конечных металле и шлаке можно сделать вывод о рафинировании хромистого расплава как от фосфора, так и от серы при обработке хромистой стали флюсами, содержащими оксиды РЗМ. Этот процесс протекает в восстановленных условиях, где уровень окисленности контролировал в основном алюминий. Содержание

алюминия достигает 0,7 - 0,9 %. Степень десульфурации достигает 42 % и дефосфорации 36 %. Фосфор и сера переходят из металла в шлак.

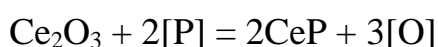
Таблица 4-5 Содержание серы и фосфора в металле и шлаке до и после рафинирования стали смесью, содержащей 20 % оксидов РЗМ.

Элемент	Исходный, %		Конечный, %	
	Металл	Шлак	Металл	Шлак
Сера	0,033	0,0137	0,019	0,274
Фосфор	0,039	0,0049	0,025	0,0841

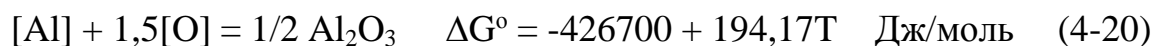
При этом процессы, а именно десульфурацию и дефосфорацию, можно описать реакциями (4-18) и (4-19).

При этом церий в первую очередь взаимодействует с серой, но так как кальций более сильной десульфуратор, то далее происходит перераспределение церия между серой и фосфором.

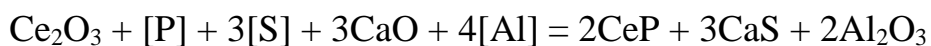
Эту схему можно высказать как гипотезу, требующую дальнейших исследований.



$$\Delta G^\circ = 1019418,12 - 275,61T \quad \text{Дж/моль} \quad (4-19)$$



Реакция 4-21 может быть представлена как общая, описывающая механизм одновременной дефосфорации и десульфурации расплава с использованием РЗМ в раскисленном металле.



$$\Delta G^\circ = -528081,88 + 510,16T \quad \text{Дж/моль} \quad (4-21)$$

Выводы

- На основании проведенных лабораторных экспериментов можно сделать вывод, о том что в восстановленных условиях, отвечающих $P_{O_2} < 10^{-16} - 10^{-17}$ атм, при обработке стали, содержащей около 3 % хрома, степень дефосфорации металла достигает 15 - 17 %. При этом потери хрома практически отсутствуют.
- При обработке стали, содержащей около 13 % хрома в восстановленных условиях, отвечающих $P_{O_2} < 10^{-16} - 10^{-17}$ атм, и обработке расплава рафинировочными смесями, содержащими оксиды РЗМ до 40 % в смеси с известью, можно обеспечить степень дефосфорации металла до 30 - 35 % при кратности шлака около 10 %. При этом присутствие оксида кальция в шлаке позволяет повысить долю оксидов РЗМ, участвующих в процессе дефосфорации по отношению к доли РЗМ, участвующей в процессе десульфурации металла.
- Показано что при увеличении оксидов РЗМ в рафинирующей смеси с 10 % до 40 % степень дефосфорации хромистого расплава можно поднять с 9 - 10 % до 30 - 35 %.

5. Оценка затрат на рафинирование хромистой стали РЗМ и оксидами РЗМ

Для оптимизации затрат на рафинирование хромистой стали необходимо свести к минимуму потери хрома и максимальному удалению серы и фосфора. Для этого процесса рафинирование хромистой стали целесообразно проводить в восстановленных условиях исключив воздействие атмосферы (или существенно её уменьшить) на окисленность обрабатываемого металла.

5.1. Оценка затрат на рафинирование хромистой стали РЗМ

Для оценки экономических показателей при использовании РЗМ в процессах рафинирования хромистых сталей, необходимо сравнить затраты на РЗМ или оксиды РЗМ с другими с возможными способами рафинирования. Основные сравниваемые показатели, по рафинированию металла между рафинирующими смесями, содержащими РЗМ, кальций и карбид кальция, приведены в таблице 5-1.

Таблица 5-1: Сравнение технических показателей и затрат на рафинирование расплава с использованием РЗМ и кальция

	РЗМ (настоящая работа)	Кальций [56]	Карбид кальция [56]
[Cr], %	12,23	10,7	13
Добавка на металле, %	1	1,2	3
η_s , %	82	75	62
ΔS , %	0,018	0,0075	0,008
Цена тонны, \$	6000 [57]	2250 [58]	700 [59]
Общая стоимость, \$	60	27	28
Стоимость удаления 0,01% S, \$/Тон	33,3	36	35

Исходя из данных таблицы 5-1 следует отметить, что имеется большое различие в стоимости рафинирующих материалов. Однако, если представить затраты на одинаковое значение удаленной вредной примесей, например на удаление 0,01 % серы, то использование РЗМ более предпочтительно с точки зрения затрат.

5.2. Оценка рафинирования хромистой стали оксидами РЗМ

Чтобы оценить экономику рафинирования хромистых сталей оксидами РЗМ необходимо сравнить флюсы, содержащие оксиды РЗМ с другими шлаками, например, шлак на основе оксида бария.

Таблица (5-2) Цены компонентов, составляющих рафинирующую шлак

Материал	Формула	Цена, \$/тон	Ссылки
Оксид алюминия	Al_2O_3	400	[60]
Оксид кальция	CaO	100	[61]
Оксид магния	MgO	200	[62]
Оксид силиция	SiO_2	50	[63]
Оксид церия	Ce_2O_3	2000	[57]
Оксид бария	BaO	550	[64]
Оксид хрома	Cr_2O_3	600	[65]
Фторид бария	BaF_2	1200	[66]
Фторид кальция	CaF_2	300	[67]
Хлорид бария	$BaCl_2$	800	[68]

В таблице 5-3 показаны цены различных материалов, используемых для создания рафинирующих шлаков. Такие данные использовали для расчётов цены шлаков.

Таблице 5-3 Цены РЗМ шлаков, используемых при рафинировании хромистых сталей

	Химический состав шлаков, %						η_s , %	η_p , %	Цена, \$/тон
	РЗМО	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CaF ₂	SiO ₂			
1	40	33	10	7	10	0	47	11,7	986
2	40	33	10	7	0	10	4,2	20,6	961
3	20	33	30	7	0	10	8,3	11,7	581
4	10	33	40	7	0	10	4,2	3	391
5	5	33	45	7	0	10	4,2	8,8	296

Таблице 5-4 цены шлаков на основе бария, используемых в рафинировании хромистых сталей [69]

Химический состав шлаков, %				η_s , %	η_p , %	Цена, \$/тон
BaO	BaF ₂	BaCl ₂	Cr ₂ O ₃			
40	30	30	10	85	40	800

В таблицах 5-4 и 5-5 показаны, цены и количество, удаляемых фосфора и серы из хромистых сталей при использовании различных шлаков. При расчете цены шлаков в зависимости от данных таблице 5-3, следует, что цена синтетического шлака равна 200 \$. Это свидетельствует о том, что используемый для рафинирования хромистых сталей шлак в 2-5 раз дороже обычных синтетических.

Сравнение затрат на десульфурацию и дефосфорацию шлаками РЗМ и шлаком бария показано в таблице 5-5. Следует отметить, что затраты на шлаки РЗМ меньше, чем на шлаки бария при осуществлении

процесса дефосфорации. Разница затрат на дефосфорацию при сравниваемых условиях большие разницы на десульфурацию, можно сказать, что рафинирование хромистых сталей шлаками РЗМ более экономично, чем рафинирование шлаком на основе оксида бария.

Таблица (5-5): Затраты на рафинирование хромистых сталей между шлаками на основе оксидов РЗМ и шлаками на основе оксида бария

	РЗМ шлака	Шлак бария
[Cr]	12,23	15
Добавка на металле, %	3	11
η_P , %	11,7	40
ΔP , %	0,004	0,016
η_S , %	47	85
ΔS , %	0,008	0,024
Цена тоны, \$	986	800
Общая стоимость, \$/тон	29,58	88
Стоимость удаления 0,01% P, \$/Тон	42,26	55
Стоимость удаления 0,01% S, \$/Тон	36,98	36,67

Таким образом, использование РЗМ и их оксидов в процессе рафинирования хромистых сталей является технически и экономически оправданным методом в том числе при получении низкоуглеродистых марок стали.

Выводы

1- Теоретический анализ процесса десульфурации с использованием РЗМ или их оксидов подтверждает эффективность использования рафинированных смесей на их основе. При этом в качестве продуктов десульфурации следует образовываться сульфиды различного состава, а именно Ce_2S_3 , Ce_3S_4 , CeS . Форма образующегося сульфида зависит от количества содержания редкоземельных элементов в расплаве или его окисленность, что взаимосвязно. При менее раскисленном металле создается более предпочтительные условия образования Ce_2S_3 , при более раскисленной системе - CeS .

2- Проведен термодинамический анализ процесса дефосфорации хромистого расплава при обработке металла РЗМ и их оксидами. При этом дана теоретическая оценка осуществляется этого процесса взаимодействия от окисленности системы. Полученная данная свидетельствует о возможности дефосфорации хромистого расплава рафинированными смесями, содержащими РЗМ при низкой окисленности расплава.

3- В лабораторных условиях на печи Таммана исследованы процессы рафинирования хромистых расплавов от серы и фосфора с использованием в качестве рафинирующих материалов РЗМ и оксидов РЗМ как в чистом виде, так и в составе смесей оксида кальция с плавленым шпатом. Количество рафинирующей смеси составляло 0,5 - 10 % от массы обрабатываемого металла. Получены количественные зависимости, отражающие влияние режима рафинирования, виде добавок, времени выдержки и других параметров на степень десульфурации и дефосфорации.

4- Показано что, эффект десульфурации повышается с увеличением массы добавок мишметалла. Увеличение расхода мишметалла выше 1% практически не влияет на степень десульфурации. При добавке 1 % мишметалла степень десульфурации достигала 90 %. Показано положительное влияние температуры расплава на процесс десульфурации мишметаллом. Слишком долгая выдержка оказывает отрицательное влияние на степень десульфурации, что объясняется уменьшением содержания церия в стали за счет его окисления в том числе и газовой фазой (воздух, технический аргон, в котором содержит 0,0002 % кислорода. В лабораторных экспериментах содержание церия после 3 минут выдержки металла уменьшалось до 0,45 % (при вводе в металл на 1 %), после 10 минут выдержки содержание церия снижалось до 0,05 %.

5- Теоретически и экспериментально обоснованы механизм одновременного рафинирования хромистого расплава в восстановленных условиях от фосфора и серы при использовании в качестве рафинирующих добавок РЗМ и оксида кальция, при этом окисленность металла контролируется наиболее сильным раскислителем, например алюминием. При этих условиях обеспечивается дефосфорация металла за счет избирательного взаимодействия оксидов РЗМ с фосфором. Оксид кальция в большей степени необходим в процессе десульфурации.

6- Показано, что при обработке хромистого расплава содержащего около 0,5 % алюминия, рафинирующей смесью (оксиды РЗМ-20 %, оксид кальция-30 %, оксид алюминия-30 %, оксид кремния до 10%, оксид магния до 7 %) позволяет обеспечить степень десульфурации до 50 % и дефосфорации до 20 %. При этом время выдержки под шлаком не

должно превышать 3-5 мин во избежание эффекта ресульфурации и рефосфорации.

Список литературы

1. [Http://www.rsl.npp.ru/articles/steel/Modifitsirovanie-stali/article_210.html](http://www.rsl.npp.ru/articles/steel/Modifitsirovanie-stali/article_210.html).
2. Р. Рипан, И. Четяну. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ТОМ 2.; 1972.
3. Бабтизманский В.И., Явойский В.И. Левин СЛ. Металлургия стали. (Металлургия, ред.); 1973.
4. Шульте Ю.А. Электрометаллургия стального литья. (Металлургия, ред.); 1970.
5. Кравченко В.М., Теплицкий Е.Б. ССВ. Повышение эффективности процесса легирования стали элементами с высоким сродством к кислороду и азоту. В: Труды пятого конгресса сталепла-вильщиков. Рыбница: ОАО «Черметинформация»; 1999; 326–328.
6. Сидельковский М.П. Влияние редкоземельных элементов и бора на нержавеющие, жаропрочные и жаростойкие стали. Редкозе-ме. Наука; 1971.
7. Якобше Р.Я., Скок Ю.Я. БВН. Повышение однородности осевой зоны непрерывнолитых слябов методами внешних воздействий. Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'. 2002;10:143–146.
8. Белай Г.Е., Лев И.Е., Яценко А.И. ГТИ. Влияние РЗМ на процессы структурообразования и свойства железоуглеродных спла-вов. В: Редкоземельные металлы и сплавы. ; 1971:255.
9. С.К. Чистяков СЛФ. Легирование и модифицирование электростали редкими металлами. Серия 20,. Черметинформация; 1974.

10. Степель Х.А. Влияние добавок РЗМ на содержание неметаллических включений в стали. В: Технология и организация производства. Вып. 3.
11. Голубцов В.А., Воронин А.А., Тетюева Т.В. и др. Происхождение неметаллических включений и пути снижения загрязненности ими металла. *Металлург.* 2005;4:73–77.
12. Белов Б.Ф., Троцан А.И., Крейденко Ф.С. и др. Снижение флокено-чувствительности конструкционной стали, микролегированной це-трием. *Металлург.* 2004;9:40–41.
13. Ицкович Г.М. Раскисление стали и модифицирование неметаллических включений. *Металлургия*; 1981.
14. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф. БИВ и др. Сплавы редкоземельных металлов. Изд-во АН СССР; 1962.
15. Савицкий Е.М. ТВФ. Металловедение редкоземельных металлов. Наука; 1975.
16. Спеддинг Ф. ДА. Редкоземельные металлы. *Металлургия*; 1965.
17. Гшнейднер К. Сплавы редкоземельных металлов.; 1965.
18. Терехова В.Ф. МЭВ. -. Изв АН СССР Металлы. 1965; № 3:128–135.
19. Fischer W. ВЯ. -. Arch fur Eisenhüttenwes. 1973; Bd 44.(№ 2. S):87–109.
20. Куликов И.С. Раскисление металлов. *Металлургия*; 1975.
21. Gamtnal E. DWLL. - In: Tokyo, 4-8 June 1973. В: Proceedings of the 4-th International Conference on Vacuum Metallurgy. Tokyo: Iron and Steel Institute Japan; 1973: Section 2, 125-128.

22. Кинне Г., Вишкарёв А.Ф. ЯВ. -. Изв вуз Черная металлургия. 1962; № 9:92–98.
23. Lorenz L., Gamtnal T. DW. -. Arch fur Eisenhüttenwes. 1974; Bd 45, (№ 12); 891–898.
24. Справочник. Физико-химические свойства окислов. Металлургия; 1969.
25. Бела́й Г.Е., Лев И.Е, Яценко А.И. и др. Влияние РЗМ на процессы структурообразования и свойства железоуглеродных сплавов. В: Редкоземельные металлы и сплавы. Наука; 1971.
26. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В., Павлюченков И.А. БВЮ. Прецизионная обработка металлургических расплавов. Теплотехник; 2007.
27. Д. А. Дюдкин ВВК. Производство Стали. Том 1 (Процессы Выплавки, Внепечной Обработки и Непрерывной Разливки Стали), 2008.
28. Кисиленко В.В., Дюдкин Д.А. ОАВ и др. Технология внепечной обработки стали силикокальцием СК40 на РУП «БМЗ». В: Прогрессивные технологии в металлургии стали: XXI век". Материалы международной научнотехнической конференции. Донецк; 2006; 16–18.
29. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В. МВА и др. Совершенствование технологии внепечной обработка стали силикокальцием. Металлургическая и горнорудная промышленность. 2006; № 8; 65–70.
30. Маточкин В.А., Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В. и др. Внепечная обработка стали порошковой проволокой с наполнением силикокальцием СК40 в условиях РУП «Белорусский металлургический завод». Литьё и Металлургия. 2006; № 1; 84–87.

31. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В., Оленченко А.В. и др. Совершенствование технологии внепечной обработки стали силикокальцием на РУП «БМЗ». В: Тепло- и массообменные процессы в металлургических системах. Материалы VII международной научно-технической конференции. Мариуполь; 2007; 355–359.
32. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В., Маточкин В.А. и др. Внепечная обработка стали порошковой проволокой с наполнением силикокальцием СК40. Металл и литье Украины. 2006; № 9-10; 22–24.
33. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В. МВА и др. Использование порошковой проволокой с наполнением силикокальцием СК40 для внепечной обработки стали в условиях РУП. Электрометаллургия. 2006; №2; 11–14.
34. Справник В.И., Василевский П.Ф. ТНА. Виде серы на трещиностойкость стали 15Х1М1ФЛ. Литейное производство. 1972; № 3; 33–34.
35. Шульте Ю.А. Хладостойкие стали. Металлургия; 1970.
36. Obrzut I. Low-sulphur steel becomes an economic necessity. Iron Age. 1977; №2; 47–49.
37. Норберг Л. Г. ЛПАИ. Инжекционная металлургия. В: Ключ к новым путям в металлургии. Металлургия; 1981; 223–231.
38. Suzuki J., Kuwabara T., Secondary Steelmaking review of present situation in Japan. Ironmaking Steelmak. 1978; №2; 80—88.
39. Dahl W, Gamtnal E. LL. -. Arch fur Eisenhuttenwes. 1974; Bd 45(No 12):891–898.

40. Dahl W, Gamtnal E. LL. -. Arch fur Eisenhuttenwes. 1973; Bd 44(No 11):843–846.
41. YANG Xiaohong, LONG Hu, CHENG Guoguang, WU Chengchuan W Bin. Effect of refining slag containing Ce_2O_3 on steel cleanliness. J RARE EARTHS. 2011;Vol. 29 (No. 11); 1079–1083.
42. Григорян В. А., Белянчиков Л. Н. САЯ. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. Металлургия; 1989.
43. S. Nakamura NS. Phosphorus partition between CaO - BaO - SiO_2 - FeO slags liquid iron at 1873 K. ISIJ Int. 1993; vol 33 (№3).
44. Y. Kunikata, K. Morita NS. Equilibrium distribution ratios and chromium between BaO - MnO melts and carbon saturated Fe-alloys at 1573 K. ISIJ Int. 1994; 34 (№10).
45. K. Kitamura, M. Funazaki YI. Production of low phosphorous stainless steel by reducing dephosphorization process. ISIJ Int. 1984; № 24; 631.
46. В. И. Власов и др. Распределение элементов между шлаком и металлом при выплавке высокоуглеродистого феррохрома. В: Международная научно-техническая конференция «Уральская металлургия на рубеже тысячелетий». Челябинск; 1999; 68.
47. Masumttsu N. Термодинамика систем CaO - CaF_2 и CaO - CaC_2 предназначенных для дефосфорации стали. Дзайре то пуросэссу. 1988; №1; 253.
48. Павлов А. В., Уточкин Ю. И., Казаков Ю. В. и др. Изучение возможности внепечной дефосфорации ферросплавов путем применения РЗМ. Сталь. 1994; № 9; 40–43.

49. Мовенко Д. А. Разработка Технологии Получение Низколегированной Трубной Стали с Пониженным Содержанием коррозионноактивных Неметаллических Включений. 2013.
50. Кряковский В. Применение РЗМ при производстве стали. В: Труды Московского института стали и сплавов. МИСиС . – М.: Metallurgia; 1969; 202–209.
51. R. Hultgren, R. L. Orrpda. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. New York: J. Wiley; 1963.
52. Spe A., Hdding F., DH. Vapour Pressure (1611 - 2038 K). В: La, Ce, 13th Meeting American Chemistry Socity; 1958.
53. Eucken A. Vapour Pressure of Metals - assessment. Metallwirtsch. 1936; №15; 63.
54. SANO N. KH. Dephosphorization of stainless steels. В: INFACON 6. Proceedings of the 1st International Chromium Steel alloys congress, Volume 2. Cape Town Johannesburg; 1992; 25–33.
55. Уточкин Ю. И., Семин А. Е., Павлов А. В., Уткин Ю. В., Григорян В. А. ООИ. Проблема удаления фосфора из высоколегированных расплавов. Изв вузов Черная металлургия. 1994; № 5:1–7.
56. Toshiaki Arato, Tetsuro Uchida YO. Reducing Dephosphorization of Molten Stainless Steel by Metallic Calcium. Trans ISIJ. 1985; Vol. 25; 326 – 332.
57. <http://mineralprices.com/>.
58. http://www.alibaba.com/trade/searchfsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&SearchText=calcium+metal.

59. http://www.alibaba.com/product-detail/China-calcium-carbide-price-calcium-carbide_60321674812.html?spm=a2700.7724857.29.3.uk8iQf&s=p.
60. http://www.alibaba.com/product-detail/aluminum-oxide-for-refractory-applications_523338645.html?spm=a2700.7724838.30.9.KEE63S&s=p.
61. <http://www.alibaba.com/showroom/calcium-oxide-price.html>.
62. http://www.alibaba.com/product-detail/Magnesium-oxide-price-Caustic-calcinedmagnesia_2055916502.html?spm=a2700.7724838.30.1.PWjyQY&s=p.
63. http://www.alibaba.com/product-detail/Low-Price-Of-Silica-Sand_60007260183.html?spm=a2700.7724838.30.31.T5Uc2e&s=p.
64. http://www.alibaba.com/product-detail/High-Quality-Barium-Oxide_60337738105.html?spm=a2700.7724838.30.240.3eQoTr.
65. http://www.alibaba.com/product-detail/lumpy-chrome-ore-price-in-lowest_60204693167.html?spm=a2700.7724857.29.3.rJzuYZ.
66. http://www.alibaba.com/product-detail/Lowest-Price-Factory-Supply-Barium-Fluoride_60399390532.html?spm=a2700.7724838.32.10.h8uuaQ.
67. http://www.alibaba.com/product-detail/2014-High-Grade-Flourite-Powder-Flourspar_1900811460.html?spm=a2700.7724838.30.1.vCLLAw.
68. http://www.alibaba.com/product-detail/Hot-Sales-98-min-Barium-Chloride_60276054090.html?spm=a2700.7724838.30.9.MotamO&s=p.
69. Masuo T. AT. -. Tetsu-to-Hagane. 1982: S 292.
70. A. Roine. HSC chemistry 5.0. 2002.

71. В. А. Григорян, А. Я. Стомахин, А. Г. Пономаренко, Л. Н. Белянчиков, Ю. И. Уточкин, Г. И. Котельников ЮИО. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов.; 1989.
72. Балковой Ю. В., Алеев Р. А. БВК. Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа: Обзор. информ. Ин-т «Черметинформация». М; 1987.
73. Elliot J.F. SGK. -. Met Sci J. 1974;V. 8 (№ 9); 298–310.
74. Buzek Z. -. Hut List. 1983; T. 33 (№ 5); 170-177.
75. Buzek Z. -. Hut List. 1984; T. 39 (№ 11); 764–769.
76. Buzek Z. -. Hut List. 1979; T. 34 (№ 10); 699–704.
77. Снитко Ю. П., Суровой Ю. Н ЛНП. -. Доклады АН СССР. 1983;Т. 268 (№ 5); 115–117.
78. Ban-ya S., Maruyama N. KY. -. J Iron Steel Inst Japan. 1984; V. 70 (№ 1); 65–72.
79. Ban-ya S. SM. -. J Iron Steel Inst Japan. 1975;V. 61(№ 14):2933–2942.
80. Густавсон С. ИПО. -. В: Инжекционная металлургия. Метал-лургия; 1982; 229–239.
81. Jukio K. -. J Iron Steel Inst Japan. 1982; V. 68 (№ 11); 890.
82. Jshii P. FT. -. J Iron Steel Inst Japan. 1981;V. 67 (№ 6); 746–754.
83. S. Hayashi. -. J Iron Steel Inst Japan. 1980;V. 66 (№ 11); 897.
84. Pho Pham EНJ. -. Neue Hutte. 1980;Bd. 25 (№ 9); 342–344.
85. Т.Г. Сабирзянов. -. Известия АН СССР Металлы. 1960; № 1; 181–186.

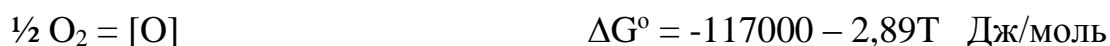
86. S. Hayashi. - J Iron Steel Inst Japan. 1980;V. 66 (№ 11); 896.

Приложение А

Расчет стандартной Гиббса образования соединений для 1% бесконечно разбавленного раствора при температуре сталеплавильных процессов (1800 – 2000)

Рассчитали стандартной Гиббса образования соединений по использованию программы HSC и данные 1% бесконечно разбавленного раствора при температуре сталеплавильных процессов (1800 – 2000°C)[70], [71]

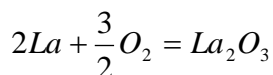
Оксиды в жидком железе



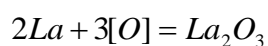
$$\lg K = 69321,05/T - 21,76$$



$$\lg K = 37655,75/T - 13,33$$



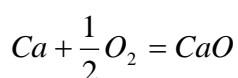
$$\Delta G^\circ = -1790600 + 281,3T \quad \text{Дж/моль}$$



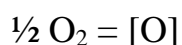
$$\Delta G^\circ = -1439632,91 + 289,973T$$

Дж/моль

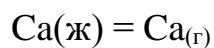
$$\lg K = \frac{75187,875}{T} - 15,146$$



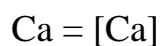
$$\Delta G^\circ = -790000 + 194T \quad \text{Дж/моль}$$



$$\Delta G^\circ = -117000 - 2,89T \quad \text{Дж/моль}$$



$$\Delta G^\circ = 150624 - 85,73T \quad \text{Дж/моль}$$

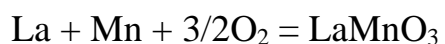


$$\Delta G^\circ = 163200 - 58,6T \quad \text{Дж/моль}$$

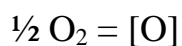


$$\Delta G^\circ = -685576 + 169,76T \quad \text{Дж/моль}$$

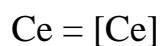
$$\lg K = 35805,66/T - 8,87$$



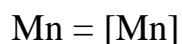
$$\Delta G^\circ = -1421900 + 255,9T \quad \text{Дж/моль}$$



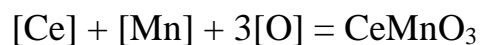
$$\Delta G^\circ = -117000 - 2,89T \quad \text{Дж/моль}$$



$$\Delta G^\circ = -74000 - 35,5T \quad \text{Дж/моль}$$

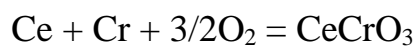


$$\Delta G^\circ = 5500 - 39,1T \quad \text{Дж/моль}$$

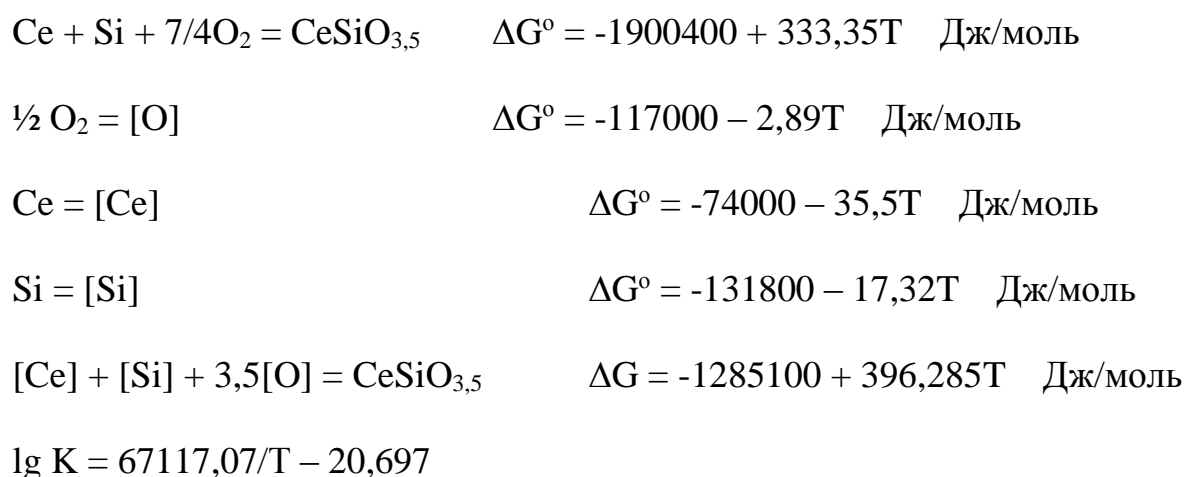
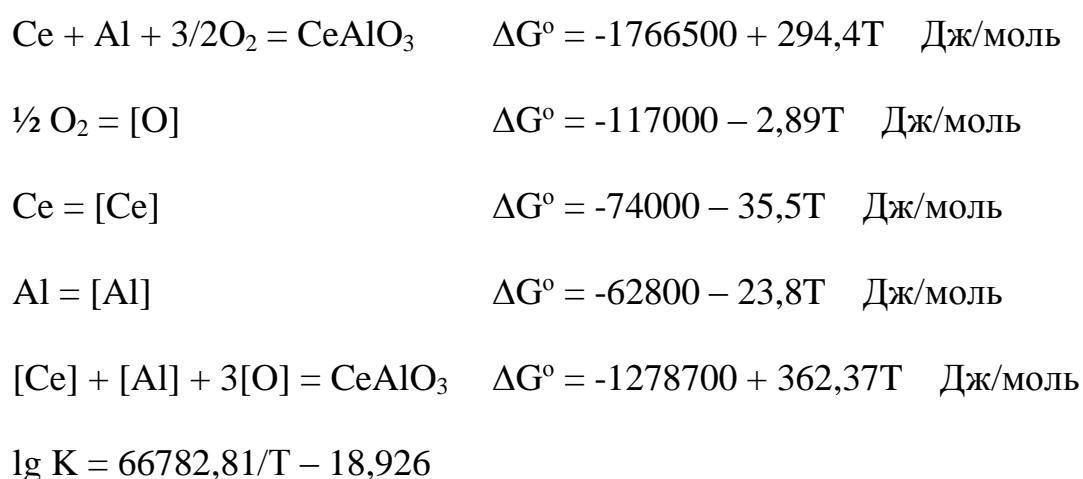
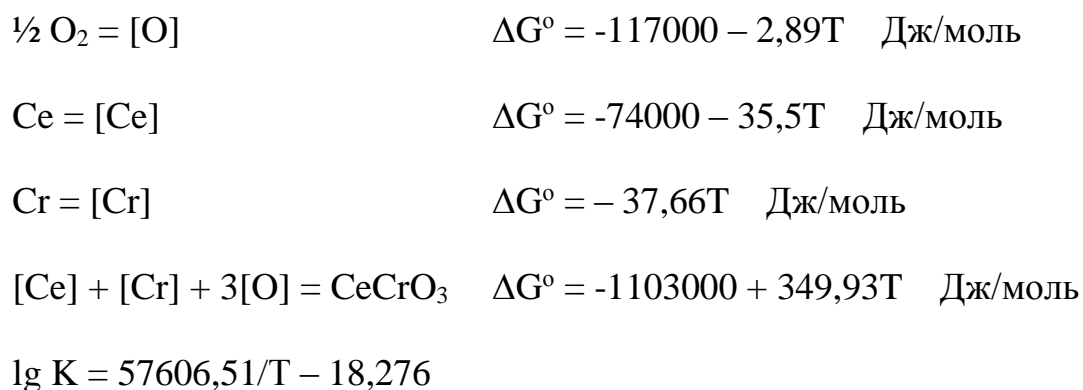


$$\Delta G^\circ = -1002400 + 339,17T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\lg K = 52352,46/T - 17,714$$



$$\Delta G^\circ = -1528000 + 268,1T \quad \text{Дж/моль}$$



$$\frac{1}{2} \text{O}_2 = [\text{O}] \quad \Delta G^\circ = -117000 - 2,89T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\text{Mn} = [\text{Mn}] \quad \Delta G^\circ = 5500 - 39,1T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\frac{1}{2} \text{La}_2\text{O}_3 + [\text{Mn}] + 1,5[\text{O}] = \text{LaMnO}_3 \quad \Delta G^\circ = -356650 + 158,685T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\lg K = 18626,8/T - 8,29$$

$$\frac{1}{2}\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{Cr} + 3/4\text{O}_2 = \text{CeCrO}_3 \quad \Delta G^\circ = -627850 + 131,65T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\frac{1}{2} \text{O}_2 = [\text{O}] \quad \Delta G^\circ = -117000 - 2,89T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\text{Cr} = [\text{Cr}] \quad \Delta G^\circ = -37,66T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\frac{1}{2}\text{Ce}_2\text{O}_3 + [\text{Cr}] + 1,5[\text{O}] = \text{CeCrO}_3 \quad \Delta G^\circ = -452350 + 173,645T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\lg K = 23624,94/T - 9,07$$

$$\frac{1}{2}\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{Al} + 3/4\text{O}_2 = \text{CeAlO}_3 \quad \Delta G^\circ = -866350 + 157,9T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\frac{1}{2} \text{O}_2 = [\text{O}] \quad \Delta G^\circ = -117000 - 2,89T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\text{Al} = [\text{Al}] \quad \Delta G^\circ = -62800 - 23,8T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\frac{1}{2}\text{Ce}_2\text{O}_3 + [\text{Al}] + 1,5[\text{O}] = \text{CeAlO}_3 \quad \Delta G^\circ = -628050 + 185,31T$$

$$\text{Дж/моль/моль}$$

$$\lg K = 32801,24/T - 9,68$$

$$\frac{1}{2}\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{Si} + \text{O}_2 = \text{CeSiO}_{3,5} \quad \Delta G^\circ = -1000200 + 196,85T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\frac{1}{2} \text{O}_2 = [\text{O}] \quad \Delta G^\circ = -117000 - 2,89T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\text{Si} = [\text{Si}] \quad \Delta G^\circ = -131800 - 17,32T \quad \text{Дж/моль}$$



$$\lg K = 33132,88/T - 11,49$$

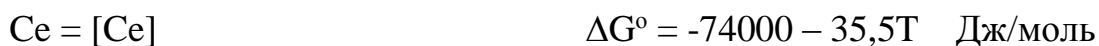
Сульфиды в жидком железе



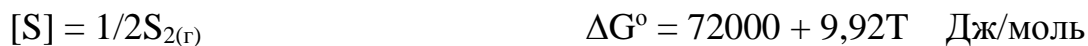
$$\lg K = 19372,6/T - 7,44$$



$$\lg K = 27581,66/T - 13,03$$

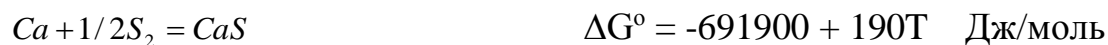


$$\lg K = 52990,57/T - 20,41$$



$$\Delta G = -1390900 + 533,18T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\lg K = 72642,7/T - 27,85$$



$$\lg K = 33032,4/T - 9,02$$



$$\lg K = 67879,58/T - 20,81$$



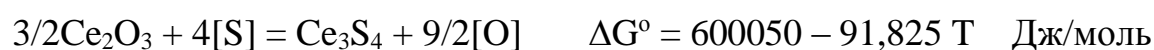
$$\lg K = -30575,84/T + 6,89$$



$$\lg K = -14157,73/T + 4,3$$



$$\lg K = -16330,49/T + 1,35$$



$$\lg K = -31338,88/T + 4,8$$



$$\lg K = -2773,26/T - 0,158$$



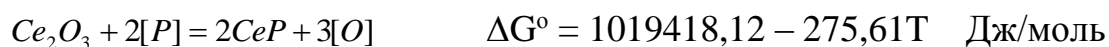
Фосфиды в железе %



$$\lg K = 8039,89/T - 3,68$$



$$\lg K = 45601,58/T - 22,6$$

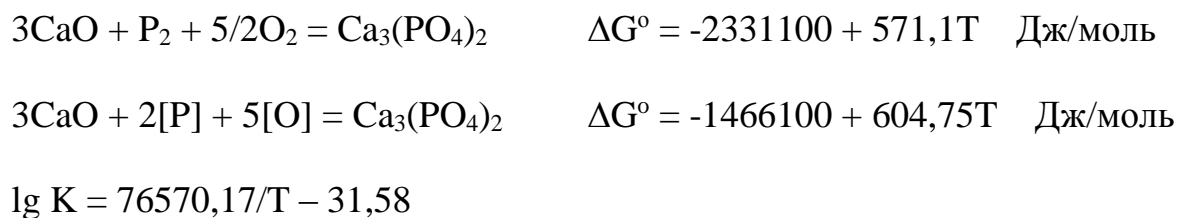
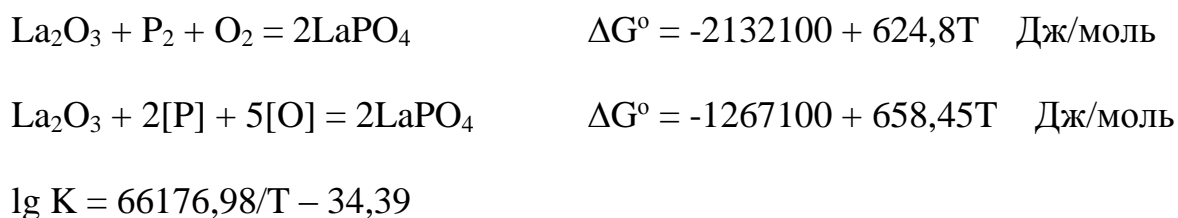
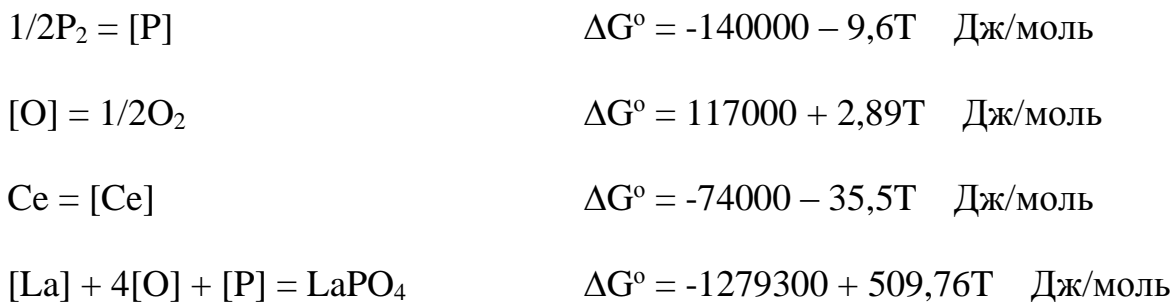


$$\lg K = -53241,27/T + 14,39$$

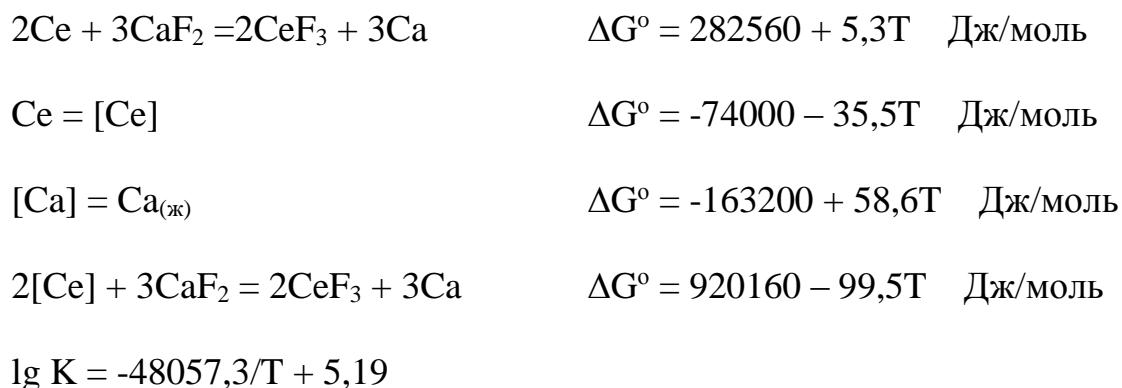


$$\lg K = -61622,77/T + 4,18$$

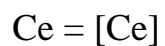




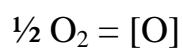
Фториды в железе



$$\Delta G^{\circ} = -1650300 + 344,2T \quad \text{Дж/моль}$$



$$\Delta G^{\circ} = -74000 - 35,5T \quad \text{Дж/моль}$$

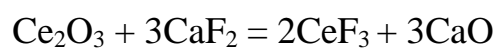


$$\Delta G^{\circ} = -117000 - 2,89T \quad \text{Дж/моль}$$



$$\Delta G^{\circ} = -1151300 + 423,87T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\lg K = 60129/T - 22,14$$



$$\Delta G^{\circ} = 135650 + 79,2T \quad \text{Дж/моль}$$

$$\lg K = -7084,6/T - 4,14$$

Приложение (Б)

Параметры взаимодействия элементов, использующие для
термодинамических расчетов при $T = 1600^{\circ}\text{C}$ [72]–[86]

i	j								
	Al	Ca	Ce	Cr	Mn	O	P	S	Si
Al	0,045	-0,124	-0,0079	0,0034	-0,0023	-1,96	0,0407	0,03	0,0056
Ca	-0,072	-0,002	-0,1168	0,02393	0,00147	-154	-0,215	-0,283	-0,098
Ce	-0,059	-0,419	0,4891	0,00994	0,00355	-8,77	0,19228	-0,888	-0,101
Cr	0,00255	0,03	0,00642	-0,0003	0,00169	-0,102	-0,0663	-0,02	-0,007
Mn	-0,0208	0	0,00403	0,002	0,00041	-0,083	-0,0128	-0,048	-0,012
O	-3,897	-61,6	-1,16	-0,04	-0,019	-0,2	0,06981	-0,157	-0,13
P	0,04605	-0,165	0,04589	-0,03	-0,027	0,13	0,062	0,0308	0,052
S	0,0434	-0,226	-0,1999	-0,011	-0,0259	0,0347	0,03175	-0,047	0,062
Si	0,05324	-0,067	-0,0168	-0,0003	0,002	-0,229	0,04741	0,0548	0,111

Приложение (В) Параметры экспериментов

№ эксперимента	d-1	d-3	d-4	d-5	d-6	d-8	d-9	d-10	d-11	d-12	d-13
Исходный сплав	b1	b1	b1	b1	b1	b1	b1	b1	b2	b2	b2
Вес металла, г	109,2	117,4	83,05	69,63	65,98	97,7	83,72	70,66	79.5	77.2	82,04
Вес мишметалла (ММ), г	0,57	0,86	0,82	1,06	1,62	0,95	0,8	0,7	0.75	0.75	0,83
Оксид мишметалла (ОММ), г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaO, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃ , г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SiO ₂ , г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaF ₂ , г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al, г	0	0	0	0	0	0	0	0,72	0	0	0
FeO, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Расход аргона, л/мин	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125
Температура, оС	1600	1600	1600	1600	1600	1700	1550	1650	1600	1600	1600
Время плавки, мин	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Время после добавки, мин	5	5	5	5	5	5	5	5	1	3	7

№ эксперимента	d-14	d-15	d-16	d-17	d-18	d-19	d-20	d-21	d-22	d-23	d-24
Исходный сплав	b2	b2	b2	b2	b2	b2	b3	b3	b3	b3	b3
Вес металла, г	95,38	79,31	78,26	83,3	69,17	72,1	69,55	72,25	68,56	53,93	76,15
Вес мишметалла (ММ), г	0,94	0,82	0,78	0,82	0,69	0,72	0,71	0,38	0,91	1,39	0,78
Оксид мишметалла (ОММ), г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaO, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃ , г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SiO ₂ , г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaF ₂ , г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al, г	0	0.8	2.33	3.79	0	0.74	0	0	0	0	0
FeO, г	0	0	0	0	0,07	0	0	0	0	0	0
Расход аргона, л/мин	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125
Температура, оС	1600	1650	1650	1650	1650	1650	1600	1600	1600	1600	1600
Время плавки, мин	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Время после добавки, мин	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	1

№ эксперимента	d-25	d-26	d-27	d-28	d-29	d-30	d-31	d-32	d-33	d-34	d-35
Исходный сплав	b3	b3	b3	b3	b3	b3	b3	b3	b3	b3	b4
Вес металла, г	73,38	71,58	72,28	75,42	64,22	65,00	68,52	66,47	63,46	66,65	64,73
Вес мишметалла (ММ), г	0,75	0,73	0,75	0,79	0,66	0	0,68	0,91	1,79	0,33	0,66
Оксид мишметалла (ОММ), г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaO, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃ , г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SiO ₂ , г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaF ₂ , г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FeO, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Расход аргона, л/мин	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125
Температура, оС	1600	1600	1700	1650	1550	1600	1600	1600	1600	1600	1600
Время плавки, мин	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Время после добавки, мин	3	10	5	5	5	5	5	5	5	5	1

№ эксперимента	d-36	d-37	d-38	d-39	d-40	d-41	d-42	d-43	d-44	d-45	d-46
Исходный сплав	b4	b4	b4	b4	b4	b4	b4	b4	b4	b4	b-6
Вес металла, г	62,63	66,1	66,04	72,02	66,07	71,78	84,18	59,41	78,40	91,07	74,24
Вес мишметалла (ММ), г	0,64	0,67	0,67	0,74	0,68	0,72	0	0	0	0	0,76
Оксид мишметалла (ОММ), г	0	0	0	0	0	0	0,13	0,09	0,12	0,14	0
CaO, г	0	0	0	0	0	0	1,14	0,8	1,06	1,23	0
Al ₂ O ₃ , г	0	0	0	0	0	0	0,84	0,59	0,78	0,9	0
SiO ₂ , г	0	0	0	0	0	0	0,25	0,18	0,24	0,27	0
MgO, г	0	0	0	0	0	0	0,18	0,13	0,17	0,19	0
CaF ₂ , г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FeO, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Расход аргона, л/мин	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125
Температура, оС	1600	1600	1600	1550	1650	1700	1600	1600	1600	1600	1600
Время плавки, мин	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Время после добавки, мин	3	7	10	5	5	5	5	10	15	20	5

№ эксперимента	d-47	d-48	d-49	d-50	d-51	d-52	d-53	d-54	d-55	d-56	d-57
Исходный сплав	b-6	b-6	b-6	b-6	b-4	b-6	b-2	b-5	b-5	b-5	b-5
Вес металла, г	52,99	64,18	65,39	53,79	81,24	75,97	80,46	89,16	79,94	57,81	56,54
Вес мишметалла (ММ), г	0,53	0,32	0,98	1,28	0,79	0,77	0,79	0	0	0	0,56
Оксид мишметалла (ОММ), г	0	0	0	0	0	0	0	0,27	0,48	0,69	0
CaO, г	0	0	0	0	0	0	0	1,07	0,72	0,17	0
Al ₂ O ₃ , г	0	0	0	0	0	0	0	0,88	0,79	0,57	0
SiO ₂ , г	0	0	0	0	0	0	0	0,27	0,24	0,17	0
MgO, г	0	0	0	0	0	0	0	0,19	0,17	0,12	0
CaF ₂ , г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FeO, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Расход аргона, л/мин	1,125	1,125	1,125	1,125	3	3	3	1,125	1,125	1,125	1,125
Температура, оС	1600	1600	1600	1550	1650	1700	1600	1600	1600	1600	1600
Время плавки, мин	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Время после добавки, мин	3	7	10	5	5	5	5	10	15	20	5

№ эксперимента	d-58	d-59	d-60	d-61	d-62	d-63	d-64	d-65	d-66	d-67	d-68
Исходный сплав	b-4	b-5	b-5	b-2	b-8	b-4	b-4	b-4	b-4	b-9	b-10
Вес металла, г	61,88	53,63	66,88	70,99	75,44	72,8	82,05	73,12	68,59	70,51	77,4
Вес мишметалла (ММ), г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Оксид мишметалла (ОММ), г	0,09	0,08	0,1	0,11	0,11	0,1	0,12	0,11	0,1	0,11	0,09
CaO, г	0,84	0,72	0,91	0,96	1,02	0,99	1,11	0,99	0,93	0,95	0,84
Al ₂ O ₃ , г	0,61	0,53	0,66	0,71	0,75	0,72	0,81	0,72	0,68	0,7	0,61
SiO ₂ , г	0,18	0,16	0,2	0,21	0,23	0,22	0,24	0,22	0,21	0,21	0,18
MgO, г	0,13	0,1	0,14	0,15	0,16	0,15	0,17	0,15	0,14	0,14	0,13
CaF ₂ , г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FeO, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Расход аргона, л/мин	1,125	1,875	3	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125
Температура, оС	1700	1600	1600	1600	1600	1550	1600	1650	1700	1700	1600
Время плавки, мин	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Время после добавки, мин	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

№ эксперимента	d-69	d-70	d-71	d-72	d-73	d-74	d-75	d-76	d-77	d-78	d-79
Исходный сплав	b-10	b-10	b-10	b-11	b-11	b-11	b-11	b-11	b-11	b-12	b-12
Вес металла, г	63,41	64,31	63,14	76,06	69,89	68,95	76,48	86,56	64,44	61,97	62,42
Вес мишметалла (ММ), г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Оксид мишметалла (ОММ), г	0,19	0,39	0,77	0,76	0,7	0,69	0,75	0,88	0	0,6	0,61
CaO, г	0,77	0,58	0,19	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃ , г	0,64	0,65	0,67	0	0	0	0	0	0	0	0
SiO ₂ , г	0,19	0,19	0,19	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO, г	0,13	0,14	0,13	0	0	0	0	0	0	0	0
CaF ₂ , г	0	0	0	0,78	0,36	0,35	1,51	0	0,68	0,66	0
Al, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,6	0,59
FeO, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Расход аргона, л/мин	1,125	1,875	3	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125
Температура, оС	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600
Время плавки, мин	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Время после добавки, мин	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

№ эксперимента	d-80	d-81	d-82	d-83	d-84	d-85	d-86	d-87	d-88	d-89	d-90
Исходный сплав	b-12	b-12	b-12	b-12	b-12	b-9	b-9	b-9	b-9	b-9	b-9
Вес металла, г	74,28	56,34	54,96	44,79	59,81	67,6	71,0	65,24	58,28	55,0	57,76
Вес мишметалла (ММ), г	0	0	0	0	0	0,67	0,71	0	0	0	0
Оксид мишметалла (ОММ), г	0.74	0.57	0.56	0.46	0.59	0	0	0,65	0,58	0,55	0,58
CaO, г	0	0	0	0	0	0	0,95	0	0,79	0,55	0
Al ₂ O ₃ , г	0	0	0	0	0	0	0,96	0	0,78	0	0,57
SiO ₂ , г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaF ₂ , г	0,75	1,18	1,67	1,93	0,59	0	0,23	0	0,18	0	0
Al, г	0	0,53	0,56	0,47	0,57	0	0	0	0	0	0
FeO, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Расход аргона, л/мин	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125
Температура, оС	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600
Время плавки, мин	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Время после добавки, мин	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

№ эксперимента	d-91	d-92	d-93	d-94	d-95	d-96	d-97	d-98	d-99	d-100	d-101
Исходный сплав	b-3	b-8	b-3	b-3	b-3	b-14	b-14	b-14	b-14	b-15	b-15
Вес металла, г	59,06	73,12	64,62	68,12	73,85	66,76	70,86	64,39	66,18	64,04	64,95
Вес мишметалла (ММ), г	0	0	0,67	0,66	0,73	0	0	0	0	0,66	0,64
Оксид мишметалла (ОММ), г	0,59	0,74	0	0	0	0,1	0,21	0,38	0,79	0	0
CaO, г	0	0	0	0	0	0,9	0,87	0,59	0,2	0	0
Al ₂ O ₃ , г	0	0	0	0	0	0,68	0,71	0,62	0,65	0	0
SiO ₂ , г	0	0	0	0	0	0,2	0,22	0,19	0,2	0	0
MgO, г	0	0	0	0	0	0,14	0,15	0,14	0,14	0	0
CaF ₂ , г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al, г	0	0	0,78	0,46	0,50	0	0	0	0	0,66	0,62
FeO, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Расход аргона, л/мин	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125
Температура, оС	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600
Время плавки, мин	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Время после добавки, мин	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

№ эксперимента	d-102	d-103	d-104	d-105	d-106	d-107	d-108	d-109	d-110	d-111	d-112
Исходный сплав	b-15	b-15	b-15	b-8	b-8	b-8	b-14	b-14	b-7	b-7	b-7
Вес металла, г	67,32	74,13	60,9	73,67	72,92	69,01	50,23	52,11	61,73	71,26	56,43
Вес мишметалла (ММ), г	0,66	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Оксид мишметалла (ОММ), г	0	0,74	0,71	0,85	0,86	0,82	0,3	0,3	0,15	0,37	1,12
CaO, г	0	0	0,18	0,22	0,22	0,21	0,44	0,49	1,36	3,17	0,28
Al ₂ O ₃ , г	0	0	0	0	0	0,71	0,5	0	1,0	2,35	0,94
SiO ₂ , г	0	0,74	0	0,22	0	0	0	0	0,3	0,74	0,29
MgO, г	0	0	0,13	0,15	0,15	0,14	0,1	0,11	0,21	0,52	0,2
CaF ₂ , г	0	0	0,2	0	0,22	0,2	0,14	0,15	0	0	0
Al, г	0,62	0	0,31	0,37	0,36	0	0	0,28	0	0	0
FeO, г	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Расход аргона, л/мин	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125
Температура, оС	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600
Время плавки, мин	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Время после добавки, мин	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

№ эксперимента	d-113	d-114	d-115
Исходный сплав	b-7	b-16	b-16
Вес металла, г	51,58	74,37	56,45
Вес мишметалла (ММ), г	0	0	0
Оксид мишметалла (ОММ), г	2,1	1,48	2,26
CaO, г	0,52	2,33	3,4
Al ₂ O ₃ , г	1,7	2,44	3,72
SiO ₂ , г	0,52	0,74	1,14
MgO, г	0,36	0,53	0,8
CaF ₂ , г	0	0	0
Al, г	0	0	0
FeO, г	0	0	0
Расход аргона, л/мин	1,125	1,125	1,125
Температура, оС	1600	1600	1600
Время плавки, мин	20	20	20
Время после добавки, мин	5	5	5

Приложение (Г)

Химический состав исходных хромистых сплавов на исследование

No	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al
b-1	0.141	0.115	0.34	0.036	0.028	4.29	0.555
b-2	0.025	0.027	0.103	0.04	0.024	2.936	0.002
b-3	0.099	0.259	0.488	0.032	0.022	12.23	0.006
b-4	0.127	0.343	0.536	0.028	0.02	12.25	0.019
b-5	0.127	0.343	0.536	0.028	0.02	12.25	0.019
b-6	0.16	0.202	0.461	0.033	0.023	12.02	0.328
b-8	0.165	0.0988	0.749	0.019	0.043	3.084	0.053
b-9	0.149	0.162	0.693	0.021	0.054	6.233	0.078
b-10	0.2	0.355	0.602	0.02	0.064	17.59	0.086
b-11	0.217	0.286	0.635	0.023	0.06	12.79	0.357
b-12	0.199	0.349	0.584	0.023	0.065	15.15	0.327
b-13	0.192	0.077	0.495	0.034	0.017	9.12	0.169
b-14	0.265	0.068	0.486	0.034	0.024	13.44	0.669
b-15	0.186	0.068	0.511	0.032	0.02	5.98	0.08

Химический состав образуемых хромистых сплавов из исследования

No	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ca	N	Ce	La
d-1	0.148	0.062	0.337	0.034	0.019	4.1	0.448	0.0001	0.014	0.0065	0.001
d-3	0.086	0.091	0.345	0.034	0.019	3.886	0.192	0.0017	0.026	0.0111	0.003
d-4	0.125	0.081	0.319	0.044	0.019	3.932	0.471	0.0014	0.026	0.3023	0.169
d-5	0.146	0.069	0.342	0.034	0.005	4.085	0.717	0.001	0.023	0.1337	0.076
d-6	0.126	0.045	0.316	0.03	0.005	4.009	0.889	0.0007	0.014	0.0374	0.016
d-7	0.143	0.115	0.365	0.04	0.004	4.183	0.511	0.0001	0.0006	0.0394	0.016
d-8	0.152	0.082	0.364	0.04	0.006	4.204	0.555	0.0033	0.031	0.0414	0.006
d-9	0.144	0.038	0.328	0.041	0.013	4.109	0.735	0.014	0.005	0.1923	0.084
d-10	0.124	0.086	0.376	0.039	0.012	4.168	0.749	0.0021	0.02	0.0383	0.011
d-11	0.495	0.084	0.352	0.055	0.027	3.988	0.371	0.0011	0.015	0.032	0.009

d-12	0.081	0.027	0.127	0.04	0.007	3.001	0.029	0.0026	0.036	0.3891	0.116
d-13	0.021	0.016	0.143	0.04	0.013	3.039	0.003	0.0035	0.024	0.0139	0.005
d-14	0.034	0.021	0.138	0.041	0.019	3.356	0.007	0.0015	0.041	0.0301	0.008
d-15	0.01	0.02	0.11	0.036	0.007	3.012	0.095	0.0009	0.014	0.2309	0.15
d-16	0.011	0.044	0.123	0.04	0.007	3.069	0.818	0.0041	0.029	0.1943	0.053
d-17	0.011	0.027	0.105	0.04	0.016	2.915	0.017	0.0001	0.017	0.0265	0.025
d-18	0.042	0.018	0.104	0.04	0.014	2.894	0.014	0.0002	0.035	0.0539	0.015
d-19	0.042	0.022	0.117	0.041	0.013	2.97	0.041	0.0014	0.012	0.1914	0.095
d-20	0.101	0.243	0.428	0.037	0.004	12.07	0.071	0.0015	0.021	0.0667	0.017
d-21	0.137	0.215	0.37	0.036	0.008	12.05	0.04	0.0003	0.013	0.0592	0.027
d-22	0.148	0.239	0.451	0.04	0.009	12.06	0.062	0.0006	0.041	0.281	0.135
d-24	0.124	0.209	0.373	0.038	0.012	12.01	0.052	0.0004	0.003	0.1992	0.103
d-25	0.123	0.153	0.213	0.039	0.012	11.63	0.024	0.0004	0.01	0.0802	0.026

d-26	0.131	0.181	0.291	0.037	0.006	11.97	0.117	0.015	0.023	0.3069	0.208
d-27	0.153	0.264	0.494	0.034	0.022	12.08	0.152	0.0006	0.004	0.0027	0.002
d-28	0.139	0.317	0.635	0.037	0.014	12.24	0.068	0.0001	0.023	0.1657	0.1
d-29	0.086	0.238	0.427	0.024	0.003	12.07	0.009	0.0008	0.0005	0.1543	0.037
d-31	0.135	0.187	0.304	0.037	0.025	11.88	0.011	0.0002	0.026	0.1548	0.075
d-32	0.075	0.23	0.244	0.036	0.006	11.7	0.034	0.0005	0.016	0.1871	0.087
d-33	0.105	0.205	0.356	0.032	0.001	12.02	0.029	0.0005	0.016	0.0613	0.013
d-34	0.092	0.163	0.248	0.034	0.005	11.81	0.004	0.0001	0.016	0.0728	0.016
d-35	0.113	0.325	0.539	0.033	0.006	12.19	0.009	0.0001	0.014	0.0162	0.003
d-36	0.096	0.316	0.516	0.031	0.002	12.16	0.014	0.0001	0.012	0.0836	0.021
d-37	0.15	0.39	0.499	0.031	0.001	11.95	0.048	0.0001	0.014	0.0422	0.015
d-38	0.078	0.516	0.423	0.033	0.024	12.04	0.007	0.0003	0.017	0.0013	0.001
d-39	0.085	0.4	0.524	0.039	0.021	12.18	0.015	0.0001	0.018	0.1875	0.077

d-40	0.12	0.338	0.538	0.035	0.034	12.28	0.024	0.0001	0.012	0.0011	0.001
d-41	0.151	0.345	0.566	0.035	0.023	12.29	0.179	0.0001	0.011	0.0066	0.001
d-42	0.103	0.252	0.523	0.034	0.027	12.3	0.006	0.0002	0.018	0.0033	0.001
d-43	0.073	0.172	0.439	0.037	0.028	12.28	0.003	0.0002	0.016	0.0075	0.001
d-44	0.201	0.281	0.506	0.042	0.03	12.37	0.004	0.0002	0.015	0.0044	0.001
d-45	0.042	0.373	0.419	0.031	0.022	12.16	0.005	0.0006	0.017	0.002	0.001
d-46	0.189	0.067	0.455	0.042	0.017	7.48	0.188	0.0006	0.019	0.2399	0.132
d-47	0.166	0.066	0.467	0.035	0.007	7.51	0.257	0.0014	0.008	0.0267	0.004
d-48	0.174	0.071	0.48	0.037	0.018	7.57	0.179	0.0006	0.018	0.0633	0.014
d-49	0.159	0.072	0.476	0.038	0.004	7.62	0.169	0.0001	0.008	0.0377	0.009
d-50	0.182	0.06	0.461	0.041	0.031	7.4	0.16	0.0009	0.02	0.2638	0.127
d-51	0.194	0.397	0.68	0.038	0.002	12.31	0.011	0.0009	0.011	0.0523	0.011
d-52	0.139	0.074	0.462	0.035	0.024	7.55	0.122	0.0004	0.006	0.0063	0.001

d-53	0.007	0.015	0.167	0.036	0.019	3.118	0.005	0.0001	0.01	0.0046	0.001
d-54	0.181	0.246	0.466	0.034	0.025	12.14	0.143	0.0004	0.013	0.0015	0.001
d-55	0.155	0.266	0.447	0.033	0.025	12.14	0.015	0.0001	0.019	0.0052	0.001
d-56	0.169	0.307	0.45	0.035	0.027	12.12	0.019	0.002	0.011	0.0041	0.001
d-57	0.158	0.223	0.457	0.032	0.023	12.06	0.259	0.0001	0.007	0.0032	0.001
d-58	0.086	0.286	0.532	0.035	0.024	12.34	0.004	0.0001	0.016	0.0029	0.001
d-59	0.168	0.161	0.447	0.034	0.024	12.19	0.008	0.0007	0.014	0.0056	0.001
d-60	0.171	0.228	0.437	0.034	0.024	12.18	0.014	0.0012	0.014	0.0083	0.001
d-61	0.004	0.009	0.075	0.038	0.022	2.849	0.004	0.0028	0.015	0.009	0.001
d-62	0.137	0.06	0.491	0.032	0.016	5.06	0.221	0.0008	0.006	0.0074	0.001
d-63	0.101	0.211	0.516	0.035	0.023	12.31	0.003	0.0002	0.009	0.0032	0.001
d-64	0.048	0.347	0.474	0.032	0.022	12.17	0.004	0.0003	0.007	0.0015	0.001
d-65	0.074	0.235	0.461	0.038	0.027	12.35	0.004	0.002	0.015	0.005	0.001

d-66	0.07	0.305	0.47	0.037	0.027	12.19	0.008	0.0007	0.014	0.0054	0.001
d-67	0.092	0.019	0.404	0.036	0.023	6.45	0.003	0.0037	0.016	0.0055	0.001
d-68	0.153	0.067	0.416	0.033	0.025	14.29	0.006	0.003	0.011	0.001	0.001
d-69	0.153	0.08	0.403	0.033	0.027	14.31	0.006	0.0014	0.01	0.001	0.001
d-70	0.138	0.087	0.43	0.033	0.026	14.89	0.007	0.0081	0.023	0.0152	0.005
d-71	0.131	0.15	0.419	0.032	0.025	14.57	0.007	0.0004	0.022	0.0041	0.001
d-72	0.161	0.092	0.458	0.032	0.018	12.24	0.262	0.0015	0.016	0.0026	0.001
d-73	0.164	0.076	0.474	0.031	0.018	12.25	0.315	0.0028	0.017	0.0038	0.001
d-74	0.164	0.073	0.468	0.031	0.02	11.82	0.275	0.0006	0.008	0.016	0.001
d-75	0.16	0.086	0.475	0.031	0.009	10.69	0.176	0.0023	0.003	0.001	0.001
d-76	0.157	0.074	0.471	0.031	0.018	12.22	0.322	0.001	0.012	0.0012	0.001
d-77	0.182	0.076	0.486	0.034	0.018	11.01	0.229	0.0014	0.006	0.001	0.001
d-78	0.18	0.105	0.415	0.032	0.019	14.39	1.58	0.0016	0.016	0.0068	0.004

d-79	0.18	0.267	0.413	0.031	0.024	14.12	1.074	0.0021	0.048	0.0052	0.001
d-80	0.175	0.115	0.428	0.037	0.016	13.22	0.474	0.0009	0.012	0.0066	0.002
d-81	0.192	0.094	0.431	0.031	0.005	12.96	1.223	0.0008	0.012	0.0015	0.001
d-82	0.173	0.1	0.426	0.03	0.011	14.29	1.325	0.0005	0.02	0.0028	0.001
d-83	0.201	0.095	0.426	0.031	0.01	12.53	1.41	0.0009	0.043	0.0055	0.005
d-84	0.199	0.089	0.42	0.031	0.022	12.62	1.292	0.0006	0.031	0.0067	0.001
d-85	0.218	0.096	0.445	0.037	0.007	9.24	0.062	-	-	-	-
d-86	0.204	0.097	0.428	0.028	0.018	9.08	0.063	-	-	-	-
d-87	0.167	0.072	0.419	0.033	0.025	9.2	0.003	-	-	-	-
d-88	0.189	0.059	0.402	0.034	0.026	9.19	0.007	-	-	-	-
d-89	0.18	0.055	0.44	0.036	0.03	9.23	0.008	-	-	-	-
d-90	0.174	0.104	0.418	0.036	0.03	9.27	0.006	-	-	-	-
d-91	0.085	0.229	0.481	0.031	0.022	12.28	0.004	-	-	-	-

d-92	0.104	0.05	0.497	0.038	0.021	3.021	0.01	-	-	-	-
d-93	0.096	0.295	0.584	0.032	0.014	12.32	0.152	-	-	-	-
d-94	0.11	0.263	0.472	0.034	0.013	12.1	0.201	-	-	-	-
d-95	0.126	0.172	0.252	0.035	0.015	11.82	0.162	-	-	-	-
d-96	0.295	0.075	0.469	0.031	0.023	16.17	0.529	-	-	-	-
d-97	0.306	0.071	0.475	0.033	0.023	15.51	0.4	-	-	-	-
d-98	0.273	0.081	0.426	0.03	0.022	13.22	0.012	-	-	-	-
d-99	0.298	0.065	0.44	0.027	0.023	13.11	0.577	-	-	-	-
d-100	0.28	0.071	0.47	0.031	0.019	12.9	1.629	-	-	-	-
d-101	0.227	0.074	0.501	0.034	0.022	5.96	1.277	-	-	-	-
d-102	0.217	0.069	0.515	0.037	0.014	6.04	0.175	-	-	-	-
d-103	0.207	0.312	0.468	0.033	0.023	13.06	0.147	-	-	-	-
d-104	0.31	0.071	0.491	0.028	0.015	5.88	0.253	-	-	-	-

d-105	0.199	0.082	0.487	0.032	0.017	9.19	0.653	-	-	-	-
d-106	0.204	0.094	0.482	0.03	0.009	9.45	0.905	-	-	-	-
d-107	0.169	0.099	0.447	0.032	0.017	5.87	0.036	-	-	-	-
d-108	0.295	0.078	0.483	0.036	0.01	14.07	0.163	-	-	-	-
d-109	0.316	0.079	0.478	0.037	0.012	13.37	0.434	-	-	-	-
d-110	0.201	0.128	0.432	0.032	0.012	12.98	0.112	-	-	-	-
d-111	0.189	0.104	0.454	0.025	0.009	13.13	0.305	-	-	-	-
d-112	0.193	0.179	0.317	0.022	0.01	12.96	0.056	-	-	-	-
d-113	0.183	0.129	0.382	0.024	0.012	12.95	0.106	-	-	-	-
d-114	0.19	0.109	0.411	0.025	0.019	12.51	0.116	-	-	-	-
d-115	0.251	0.112	0.442	0.039	0.028	12.9	0.054	-	-	-	-

Приложение Е

Письмо об использовании результатов диссертации Организацией Ядерных Материалов

Nuclear Material
Authority
P.O Box: 530 El Maadi –
Cairo



هيئة المواد النووية
ص.ب: ٥٣٠ المعادي – القاهرة

To whom it may concerne

We are writing to confirm that, Ahmed DawoodAlyDawood, born in Egypt in 18.09.1978, is working as assistant lecturer at the Nuclear Materials Authority (NMA) of Egypt. Ahmed, who is an Egyptian citizen, was reading for his PhD degree in metallurgy at the National university of Science and Technology (NUST "MISiS") in Moscow.

His PhD thesis research focused on the role of rare earth elements and oxides on the desulphurization anddephosphorization processes of chromium steel. The obtained results brought new insights on the mechanism of the desulphurization and dephosphorization processes. The research also suggested practical techniques to enhance the properties of chromium steel, using rare earth compounds. The addition of small amount of rare earth oxides (6 kg/ton of molten steel) during the steel making process reduced the S and P content of the steel by 50 and 20 % respectively, bringing it down to the standard level.

Theresults presented by Mr. Dawood in his PhD thesis will definitely open the door for more investigation on the role of rare earth compounds on improving the properties of other kind of ferrous alloys. We are anticipating that the results of the research will soon be applied in steel making industry, and we have no doubt that Mr. Dawood can take the lead of transferring the new knowledge to the industry.

If further information is needed, please do not hesitate to contact us.
The NMA contact details are at the head of this letter.

Head of engendering division for alloys design

Dr / Ahmed Abdelkareem



NMA chairman

19-1-18
Hamed
Prof.Hamed E. Mera

Мы пишем, чтобы подтвердить, что Ахмед Дауд Дауд Али, родился в Египте в 18.09.1978, работает как ассистент Организации Ядерных Материалов (НМА) Египта. Ахмед, гражданин Египта, окончил аспирантуру по направлению металлургии в Национальном исследовательском техническом университете (НИТУ "МИСиС") в Москве.

Его кандидатская диссертация была посвящена роли редкоземельных элементов и оксидов в процессах десульфуризации и дефосфоризации хромистой стали. Полученные результаты позволили получить новое представление о механизме процессов десульфурации и дефосфоризации. Предложены также практические методики повышения свойств хромистой стали с использованием редкоземельных соединений. Добавление небольшого количества редкоземельных оксидов (6 кг/т расплавленной стали) в процессе производства стали позволило снизить содержание S и P стали на 50 и 20% соответственно, доведя их до стандартного уровня.

Результаты, представленные г-ном Даудом в его докторской диссертацией, безусловно, позволят расширить рамки изучения роли редкоземельных соединений в улучшении свойств других видов черных сплавов. Мы ожидаем, что результаты исследования в скором времени будут применены в сталелитейной промышленности, и у нас нет никаких сомнений в том, что г-н Дауд может возглавить передачу новых знаний в промышленности.

Если более подробная информация необходима, то пожалуйста напишите нам. Контактные данные НМА находятся в начале этого письма.




перевод сделан Игорем
Кулыуровым при посольстве в
СКВ
Советник по Кулыурову
Усман Эль Гурри

Приложение Е:

Письма о чтении лекций в Египте о результатах диссертации

جمهورية مصر العربية
معهد التبين للدراسات المعدنية

Ministry of Investment
Head Quarter : El Tabbin-Iron & steel st.
Tel.: 27155276 / 27155176
Tel - Fax : 27155170 / 27155171
P.O. Box :109 Helwan, 11421 Cairo
Code No.: 11913 Tabbin-Helwan



وزارة الإستثمار
المركز الرئيسى : التبين شارع الحديد والصلب
تليفون : ٢٧١٥٥٢٧٦ / ٢٧١٥٥٢٧٦
تليفاكس : ٢٧١٥٥١٧١ / ٢٧١٥٥١٧٠
البريد : ص.ب ١٠٩ حلوان ١١٤٢١ القاهرة
الرقم البريدى : ١١٩١٣ - التبين - حلوان

Tabbin Institute for Metallurgical Studies (TIMS)

26/10/2016
1425

To Whom It May Concern

Date/ 26th of October 2016


Tabbin Institute for Metallurgical Studies (TIMS) brings to your attention that, the citizen of Egypt Dawood Ahmed Dawood Aly, born 18.09.1978, assistant lecturer at "Nuclear Materials Authority" presented a seminar in our institute on 26th of October 2016 under title:

New Trends in Steel Refining
"Rare Earth Elements Role in Refining Processes of Steel"


He discussed the role of rare earth elements and oxides in desulphurization and dephosphorization processes of chromium steel.

After discussions of the results and recommendations obtained, we could conclude that, the results obtained are useful and promising in the terms of desulphurization and dephosphorization processes of chromium steel and upgrading his quality with enhancing management of chromium steel resources. These results will help to understand more about the role of rare earth elements and oxides in desulphurization and dephosphorization processes of chromium steel.

So, the obtained results could be applied in the production of steel whenever possible to enhance the steel making process.


Director of TIMS
Alaa Zohir
Prof. Dr/ Alaa Eldin Zohir Aly

ISO 9001 : 2008



مكتب المعادى : ٣١ شارع ٨٤
ميدان مصطفى كامل المعادى
تليفون : ٢٧٨٤٢٣٩ (٠٢)
E-mail : info@Tims.gov.eg

مكتب الإسكندرية : طابية سيدى بشر - عمارة القوات المسلحة
خلف القلعة البحرية - عمارة ١٢ - شقة ٦٦
تليفون وفاكس : ٢٧٨١٠٢٣ (٠٢)
http:// www.Tims.gov.eg

(TIMS) الصفحة الرسمية لمعهد التبين للدراسات المعدنية

Институт Тибина металлургических исследований (ТИМС) доводит до Вашего сведения, что, гражданин Египта Дауд Ахмед Дауд Али, родился 18.09.1978, помощник лектора "Организации Ядерных Материалов" представил семинар в нашем институте 26 октября 2016 года под названием:

Новые Направления Переработки Стали

"Роль редкоземельных элементов в процессах Рафинирования стали",

Он обсудил роль редкоземельных элементов и их оксидов в процессах десульфуризации и дефосфорации хромистых сталей. После обсуждения полученных результатов и рекомендаций, мы могли сделать вывод, что полученные результаты являются полезными и перспективными в плане процессов десульфурации и дефосфорации хромистых сталей и повышение качества, повышения эффективности использования хрома ресурсов стали.

Эти результаты помогут лучше понять роль редкоземельных элементов и их оксидов в процессах десульфуризации и дефосфоризации хромистой стали. Так, полученные результаты могут быть приложены в продукции стали при производстве.

*перевод сделан Бюро
Культуры при посольстве
Египта в Москве*

Советник по культуре

Усма Эль Бруи





كلية الهندسة - جامعة أسيوط



قسم هندسة التعدين والفلزات

To Whom It May Concern

Date 10th of October 2016

Department of mining and Metallurgy - Faculty of Engineering – Assiut University brings to your attention that, the citizen of Egypt DAWOOD AHMED DAWOOD ALY, born 18.09.1978, assistant lecturer at “Nuclear Materials Authority” and enrolled in the candidate grade of NUST “MISIS” gave a lecture under title: **New Trends in Steel Refining “Rare Earth Elements in Refining Processes”**.

He explained the role of rare earth elements in steel making with indicating his obtained results in refining processes, which can be considered useful and promising for refining chromium steel and upgrading his quality with enhancing management of chromium steel resources. These results will improve understanding the role of rare earth elements in steel making especially for high technology industries requirements.

Therefore, the lecture presented new technology could be applied in Egyptian steel making for enhancing the quality of produced steel.



30/10/2016

Head of Department

M. M. Ahmed

Prof. Dr. Mahmoud M. Ahmed

30-10-2016

عبدالكريم

فاكس : 088/2336672

088/2336672 & 088/2411231 : ☎

Email : minmetdept@hotmail.com

Кафедра горного дела и металлургии - факультет машиностроения, университет Асьют доводит до Вашего сведения, что гражданин Египта Дауд Ахмед Дауд Али родился 18.09.1978 г, является помощником лектора "Организации Ядерных Материалов", ему присвоена кандидатская степень в МИСиС "НИТУ". Он прочитал лекцию под названием:

Новые тенденции рафинирования стали

"Редкоземельных элементов в процессах Рафинирования"

Он объяснил роль редкоземельных элементов и указал полученные результаты в процессах рафинирования, которые могут быть рассмотрены как полезные и перспективные для уточнения хромистой стали и повышения её качества и эффективности ресурсов её управления. Эти результаты улучшают понимание роли редкоземельных элементов стали, особенно для высокотехнологичных отраслей требования. Таким образом, лекция представила новые технологии, которые могут применяться в Египетском сталеплавильном производстве для повышения качества производимой стали.

*перевод сделан
Бюро Румтурк при
посольстве Египта в
Москве*



*Беттик по Румтурк
Усама Эль Серуи*